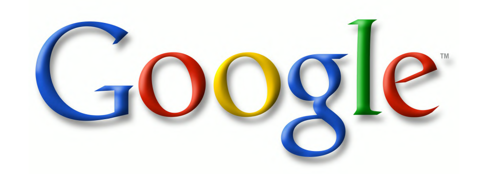
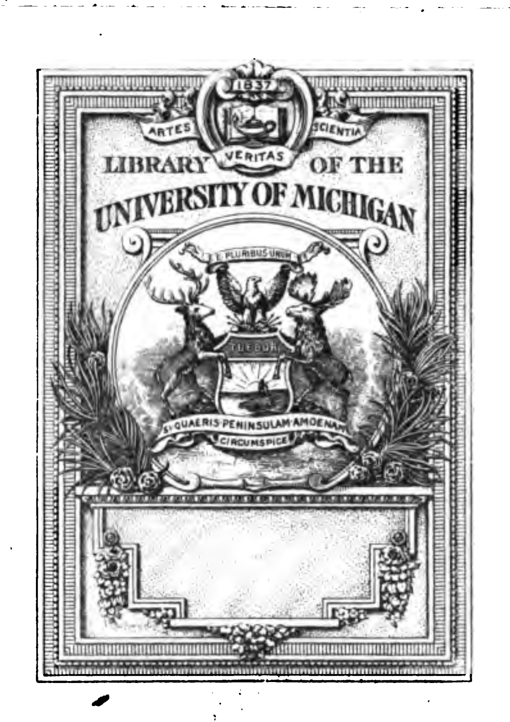






KOLORIMETRIE

UND

QUANTITATIVE SPEKTRALANALYSE

IN IHRER ANWENDUNG IN DER CHEMIE.

VON

DR. GERHARD KRÜSS

A. O. PROFESSOR DER CHEMIE AN DER KGL. UNIVERSITÄT IN MÜNCHEN

UND

DR. HUGO KRÜSS

IN HAMBURG.

MIT 34 ABBILDUNGEN IM TEXT UND 6 TAFELN.

HAMBURG UND LEIPZIG

VERLAG VON LEOPOLD VOSS

1891.

Druck der Verlagsanstalt und Druckerei Actien-Gesellschaft
(vormals J. F. Richter) in Hamburg.

Vorwort.

Vorliegendes Buch fafst eine gröfsere Anzahl zum Teil noch nicht veröffentlichter Untersuchungen, welche wir auf dem Gebiete der Kolorimetrie und quantitativen Spektralanalyse im Laufe der letzten Jahre ausführten, zusammen. Dieselben beschäftigten sich mit den verschiedensten Teilen der quantitativen optischen Analyse und führten mehrfach zu neuen Anwendungen der bekannten Methoden, sowie auch zu neuen exakten Verfahren.

Zugleich haben wir die Erfahrungen, die wir bei mehr als zehnjähriger Beschäftigung mit dem vorliegenden Gebiete der physikalisch-chemischen Methoden machten, auf den folgenden Blättern zusammengefafst. Es leitete uns dabei die Absicht, nicht nur den Wert jener Methoden darzulegen, sondern auch eine möglichst sichere Anwendung derselben an der Hand dieses Buches zu ermöglichen.

Wir hoffen, dafs hierdurch das Arbeiten auf kolorimetrischem Gebiete in wissenschaftlichen, chemischen und physikalischen, wie auch in chemisch-technischen Laboratorien gefördert werde. Möge dieser junge Zweig der analytischen Chemie dem Chemiker jene Unterstützung bieten, welche er ihm sicherlich in vielen Fällen gewähren kann.

Ein grofser Teil der Untersuchungen ist im chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu

München ausgeführt und ermöglicht worden durch das Interesse, welche der Direktor desselben, Herr Prof. Dr. A. v. BAEYER, der Entwickelung der physikalisch-chemischen Disciplin an dem genannten Institute entgegengebracht hat. Wir sind demselben deshalb zu grofsem Danke verpflichtet.

Zugleich danken wir den Herren Drs. H. MORATH und H. BREMER, sowie Herrn Dr. R. MÜLLER, Chemiker an den Farbwerken zu Höchst a. M., für die Unterstützung bei Ausführung einiger Specialuntersuchungen, sowie endlich der Verlagshandlung von L. VOSS, welche allen unseren Wünschen in Bezug auf Ausstattung des Buches in bereitwilligster Weise nachgekommen ist.

München/Hamburg, Herbst 1890.

Die Verfasser.

Inhaltsverzeichnis.

I. Kolorimetrie.

II. Spektrokolorimetrie.

Anhang.

I. Lichtverlust durch Reflexion und Absorption.

I. Kolorimetrie.



1. Einleitung.

Die Principien der einfachen, technischen Methoden der Kolorimetrie.

Die Bestimmung des Farbstoffgehaltes einer Flüssigkeit wird je nach dem Zwecke der Untersuchung in sehr verschiedener Weise vorgenommen. Handelt es sich um Farbstoffe, welche zum Färben von Stoffen benutzt werden sollen, so pflegt man Fäden von Wolle, Baumwolle oder auch Seide zur Probe auszufärben. Saure Farbstoffe werden gewöhnlich auf Wolle, basische auf Wolle oder Baumwolle zur Probe gefärbt. Es werden Strängchen von 5 oder 10 gr Gewicht genau abgewogen und mit der zu untersuchenden, wie mit dem Musterfarbstoff, dem »Typ«, indem von jedem 0,5 gr in 100 ccm Lösungsmittel gegeben werden, in genau gleicher Weise behandelt. Mancher Farbentechniker behauptet, damit ein zuverlässigeres Ergebnis zu erhalten, als durch die Benutzung eines Kolorimeters.

Ein etwas feineres Verfahren besteht darin, die zu untersuchende Flüssigkeit in ein Reagensglas zu geben, in ein zweites eine Normallösung desselben Körpers und letztere so lange in mefsbarer Weise zu verdünnen, bis beide dem Augenschein nach gleich gefärbt sind. Hierher gehört die allbekannte Methode zur Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffes im Eisen nach EGGERTZ.

Vielfach wird auch die folgende Methode angewendet. Ein bestimmtes Volumen (100 ccm) der zu untersuchenden Flüssigkeit wird in ein ca. 17—18 cm hohes Cylinderglas gegossen und die Färbung der durch die ganze Flüssigkeit gehenden Lichtstrahlen verglichen mit jenen Farbentönen, welche in mehreren anderen ebenso hohen und weiten Cylindern zu gleicher Zeit durch Lösungen derselben Substanz von bestimmten, von einander verschiedenen Konzentrationen hervorgerufen werden (Standards).

Einfacher und genauer werden diese Bestimmungen durch Anwendung von graduierten Cylindern mit seitlichem Abflufshahn. Die Anzahl der zu einer Untersuchung erforderlichen Cylinder reduziert sich hierbei auf zwei; in den einen kommt die auf ihren Gehalt zu untersuchende Flüssigkeit, in den anderen die Vergleichslösung von bekanntem Gehalte, und es wird dann die Farbengleichheit in beiden Cylindern in der Weise hergestellt, dafs von der bei durchfallendem Lichte dunkler erscheinenden Flüssigkeit so lange aus dem seitlichen Hahn abgelassen wird, bis Farbengleichheit erzielt ist. Es kann dann aus dem Verhältnis der beiden Flüssigkeitshöhen zu einander und dem bekannten Gehalt der Vergleichsflüssigkeit der Gehalt der zu bestimmenden Flüssigkeit berechnet werden. Auf diesem Wege kann ein ziemlich genaues Resultat erhalten werden, während bei Benutzung einer gröfseren Anzahl von Vergleichslösungen in einer Reihe von Standards nur eine ungefähre Gehaltsbestimmung durchführbar ist; die Genauigkeit derselben ist abhängig von der Gröfse der Unterschiede, welche zwischen den Konzentrationen der in den Standards befindlichen Normalflüssigkeiten herrschen.

Es besteht aber noch ein weiterer Umstand, welcher der Genauigkeit aller derartigen kolorimetrischen Methoden

hindernd in den Weg tritt und auf welchen im folgenden noch mehrfach eingehend zurückgekommen wird. Es besitzt nämlich jede bestimmte Konzentration einer farbigen Lösung einen bestimmten Farbenton, einen bestimmten Sättigungsgrad ihrer Farbe. Konzentrierte Fuchsinlösungen erscheinen im durchfallenden Lichte rot, mit zunehmender Verdünnung gewinnen sie immer mehr einen blauen Farbenton. Konzentrierte Lösungen von saurem chromsauren Kali sind gelbrot, verdünnte gelb. Bei starker Konzentration wird nur wenig Licht von gewisser Brechbarkeit durchgelassen, die Farbe ist aber verhältnismäfsig gesättigt, mit abnehmender Konzentration wird das Licht durch neue Spektralfarben verstärkt, so dafs die sich ergebende Mischfarbe einen veränderten Farbenton besitzt und zugleich, wie man sich ausdrückt, eine geringere Sättigung darbietet.

Das Auge ist freilich nur im stande, in dieser Beziehung gröbere Unterschiede wahrnehmen zu können; es fällt aber bei einiger Übung nicht schwer, verschieden konzentrierte Lösungen derselben Substanz in eine den Konzentrationen entsprechende Reihe anzuordnen.

Es ist hier schliefslich noch zu erwähnen, dafs man nicht immer die zu untersuchende Lösung mit Lösungen desselben Stoffes vergleicht. Bei Blutuntersuchungen dürfte es z. B. schwierig sein, eine Reihe verschieden konzentrierter Blutlösungen zum Vergleiche bereit zu haben. HAYEM[1] benutzte zu diesem Zwecke eine Skala verschieden gefärbter Papiere und H. QUINCKE[2] eine Reihe von Pikrokarminlösungen von regelmäfsig abnehmender Konzentration

[1] *Gaz. des hop.* 1876 II. No. 3. *Arch. de physiol.* 9, 946 (1877).
[2] *Berl. klin. Wochenschr.* 1878 No. 31.

und Färbung; desgleichen verwandte RAJEWSKI[1] eine der Hämoglobinlösung in Farbe ähnliche Lösung von Karmin und Pikrinsäure als Vergleichsflüssigkeit.

Zu welchen exakteren Methoden diese annähernden Verfahren, aus der Intensität der Färbung einer Flüssigkeit ihren Gehalt an färbender Substanz zu ermitteln, geführt haben, ist aus dem folgenden ersichtlich.

---

2. Die gebräuchlichsten exakten Methoden der Kolorimetrie.

Es geht mit den kolorimetrischen Bestimmungen wie mit allen Helligkeitsmessungen. Dieselben gewinnen bedeutend in Bezug auf die Leichtigkeit der Ausführung und die Genauigkeit der Resultate, wenn die beiden miteinander zu vergleichenden Gegenstände möglichst benachbart sind. Kolorimetrische Untersuchungen sind in der That recht schwierig mit gutem Resultate auszuführen, wenn sie in der Weise vorgenommen werden, dafs man zuerst auf die eine und dann auf die damit zu vergleichende Lösung blickt. Die Arbeit wird aber bedeutend erleichtert, wenn man beide Lösungen gleichzeitig und unmittelbar nebeneinander, etwa in dem Okulare eines Fernrohres, beobachten kann. Um eine solche Versuchsanordnung zu ermöglichen, sind die sogenannten Kolorimeter konstruiert worden, Instrumente, durch welche vermittelst geeigneter optischer Vorrichtungen die Strahlen, welche durch die

---

[1] PFLÜGERs *Arch. f. Physiol.* 12, 70 (1876).

zwei miteinander zu vergleichenden Lösungen gegangen sind, unmittelbar nebeneinander gelagert werden.

Die hierher gehörigen Instrumente von DUBOSCQ, STAMMER und C. H. WOLFF sind untereinander sehr ähnlich.

a) Das Kolorimeter von DUBOSCQ.

Das Kolorimeter von DUBOSCQ ist in Fig. 1 dargestellt.

Ein Spiegel *M*, welcher von dem Fufse des Instrumentes getragen wird und welchen man nach Belieben neigen kann, erlaubt, die zwei Flüssigkeitssäulen, welche verglichen werden sollen, gleichmäfsig zu beleuchten. Die beiden Lösungen sind enthalten in zwei senkrechten Glasröhren *C C'*, welche unten durch zwei planparallele Glasscheiben geschlossen sind. Um die Höhe der Flüssigkeitsschicht, welche das Licht durchstrahlen soll, beliebig verändern zu können, sind in den Röhren *C C'* zwei cylindrische Tauchröhren *T T'* angebracht, welche oben offen, unten ebenfalls durch planparallele Glasplatten verschlossen sind.

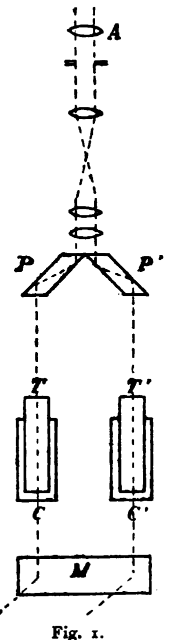


Fig. 1.

Diese beiden Tauchröhren können mit ihrer unteren Fläche in Berührung mit dem Boden der Flüssigkeitsbehälter gebracht und davon mehr oder weniger entfernt werden, indem man die horizontalen Träger der Tauchröhren in zwei senkrechten Schlitzen des Statives verschiebt. Eine an diesen Schlitzen angebrachte Einteilung erlaubt, mit Genauigkeit die Höhe der Flüssigkeitssäule zu messen, welche sich zwischen den Tauchröhren *T T'* und dem Boden der Flüssigkeitsbehälter *C C'* befindet, welche also

auf das hindurchgesandte Licht absorbierend wirkt. Unter die Cylinder *C C'* können gefärbte Gläser gebracht werden, um nach Bedarf die Färbung der Lichtstrahlen zu verändern.

Senkrecht über den beiden Tauchröhren befinden sich zwei Glasprismen *P* und *P'*, deren nähere Einrichtung und Wirkungsweise auch aus Fig. 3 ersichtlich ist. Dieselben führen die beiden aus den Tauchröhren kommenden Strahlenbündel durch zweimalige Reflexion zur unmittelbaren Berührung. Diese Strahlenbündel werden dann mit Hilfe eines kleinen Fernrohres *A* beobachtet, und man erhält im Gesichtsfelde einen Kreis, dessen eine Hälfte das Licht durch den einen Flüssigkeitscylinder, dessen andere solches durch den anderen Cylinder von Spiegel *M* zugesendet erhält.

Um nun eine kolorimetrische Beobachtung zu machen, stellt man zuerst den Spiegel *M*, indem man durch das Fernrohr *A* schaut, so ein, dafs die beiden Hälften des kreisförmigen Gesichtsfeldes in gleicher Helligkeit erscheinen. Es ist hervorzuheben, dafs für diese erste Beobachtung die Rohre leer und gut gereinigt sein müssen.

Sodann giefst man die Lösungen in die beiden Glasröhren *C C'* und zwar in eine derselben die Normallösung mit bekanntem Gehalt, in die andere die Lösung, deren Gehalt bestimmt werden soll. Die Tauchröhre, welche sich in der Normallösung befindet, wird in eine bestimmte Höhe eingestellt und sodann die zweite Tauchröhre in solche Höhe gebracht, dafs die beiden Hälften des Gesichtsfeldes wieder dieselbe Helligkeit zeigen. Man liest dann an den beiden Einteilungen die Höhen der Flüssigkeiten ab; das umgekehrte Verhältnis dieser Höhen, welche gleiche Absorption ausüben, ergiebt das Verhältnis der in beiden Flüssigkeiten enthaltenen Mengen an färbender

Substanz, woraus sich der Farbstoffgehalt der untersuchten Lösung sehr einfach berechnet.

b) Das Farbenmafs nach STAMMER.

Eine sehr ähnliche Einrichtung hat das Farbenmafs nach STAMMER, bei welchem für gewisse technische Zwecke wie zur Bierfarbebestimmung, zu Erdöluntersuchungen etc. nur ein Flüssigkeitsbehälter mit Tauchröhre verwendet wird, in welche die zu untersuchende Flüssigkeit kommt. Anstatt der Normallösung wird ein, der zu untersuchenden Lösung entsprechend gefärbtes, Glas benutzt, doch kann der Farbenton des Glases, das zur Bestimmung eines Körpers dienen soll, nicht für alle Fälle gleich gut getroffen werden, weil z. B. die verschiedenen Erdölarten voneinander abweichende Färbungen besitzen. Ein weiterer Unterschied zwischen den Apparaten von DUBOSCQ und von STAMMER besteht darin, dafs bei letzterem die Tauchröhre fest, der Behälter mit der Flüssigkeit dagegen durch eine Windevorrichtung beweglich ist; also gerade die entgegengesetzte Einrichtung wie bei DUBOSCQ.

c) Das Kolorimeter von C. H. WOLFF.

Das Kolorimeter, welches von C. H. WOLFF konstruiert wurde, wird durch Fig. 2 in der Ansicht, Fig. 3 in seiner Wirkungsweise gezeigt. Es besitzt wiederum einen auf dem Stative befestigten Beleuchtungsspiegel *C* und oben das reflektierende Prismenpaar *D*, welches die beiden Strahlenbündel im Gesichtsfelde einer Lupe *E* so vereinigt, dafs die eine Hälfte des Gesichtsfeldkreises dem durch das eine, die andere Hälfte dem durch das andere Prisma gegangenen Lichte entspricht. Die Flüssigkeitsbehälter mit den Tauchröhren des DUBOSCQschen Apparates sind jedoch ersetzt

durch zwei je 100 ccm fassende und in einzelne Kubikcentimeter geteilte Cylinder *A* und *B* mit seitlichen Ausflufshähnen. Dieselben sind mittelst einer Messingfassung unten durch planparallele Glasplatten verschlossen, welche zum Zwecke der Reinigung der Cylinder auch ent-

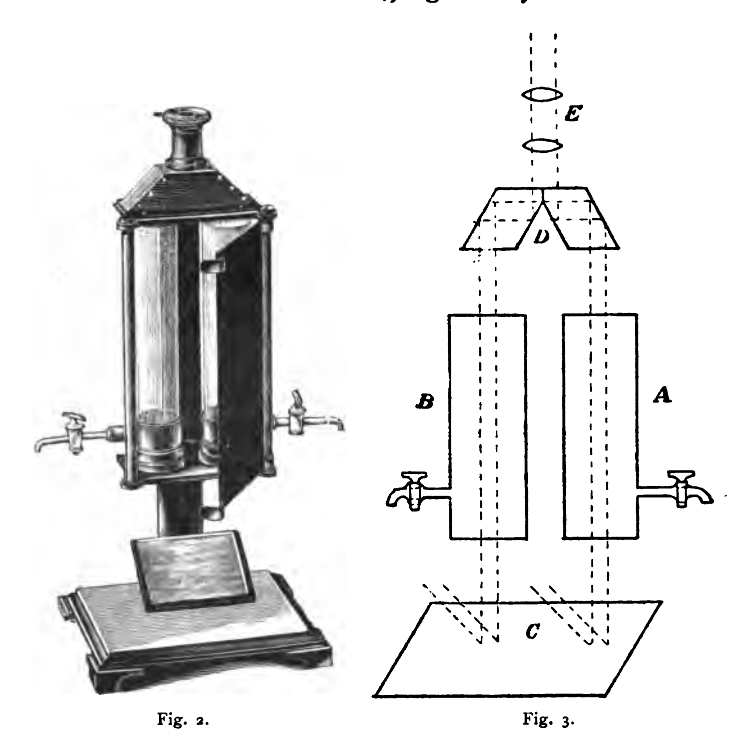


Fig. 2. Fig. 3.

fernt werden können. Das WOLFFsche Kolorimeter ist demzufolge einfacher als das DUBOSCQsche und deshalb demjenigen von DUBOSCQ vorzuziehen, weil zugleich, wie schon aus den beiderseitigen Versuchsanordnungen hervorgeht, nach der Methode von DUBOSCQ kein besseres Resultat als nach C. H. WOLFF erwartet werden kann.

Die Flüssigkeitshöhen werden beim WOLFFschen Kolo-

rimeter durch Benutzung der seitlichen Abflufshähne so eingestellt, dafs beiderseits im Gesichtsfelde gleiche Helligkeit herrscht. Hierbei wird man, um eine möglichst einfache Rechnung zu haben, den einen der beiden Cylinder, und zwar denjenigen, welcher die am wenigsten konzentrierte Lösung enthält, bis zur Marke 100 gefüllt lassen und die Höhe der Flüssigkeit in dem anderen Cylinder so weit verringern, bis gleiche Absorption von beiden Flüssigkeitssäulen ausgeübt wird. Diese Einstellung läfst sich nach kurzer Übung leicht bewerkstelligen, und die dadurch erlangten Resultate lassen wenig zu wünschen übrig, wie die später noch mitzuteilenden Beleganalysen zeigen.

Zwischen der Augenortsblende und der obersten Okularlinse kann noch ein Rauchglas vorgeschlagen werden und es empfiehlt sich sehr, abwechselnde Beobachtung mit und ohne Rauchglas zu machen, je nach der Intensität des Lichtes oder der mehr oder minder starken Färbung der Flüssigkeiten; das Auge nimmt bei Beobachtung mit Rauchglas oft noch kleine Unterschiede in den Farbentönen, wahr, welche ihm bei stärkerer Helligkeit entgehen.

Bei der von Wolff gewählten Anordnung braucht man immer ein ziemlich beträchtliches Volumen der zu untersuchenden Flüssigkeit (mindestens 100 ccm), infolge des grofsen Inhaltes der Cylinder. Wollte man die Höhe der letzteren verringern, so würde naturgemäfs die Genauigkeit der Beobachtung eine entsprechend geringere werden. Bei Verringerung des Durchmessers des Cylinders würde aber der an den Wänden entstehende Flüssigkeitsmeniskus störend wirken. Der Durchmesser der Kolorimetercylinder ist absichtlich so grofs gewählt worden, um in der Mitte der Flüssigkeitsoberfläche einen vollständig ebenen Teil derselben zur Beobachtung benutzen zu können. Bei

wesentlich kleinerem Durchmesser würde die ganze Oberfläche von dem Meniskus ausgefüllt sein, so dafs infolge der verschiedenen Flüssigkeitshöhen die Beleuchtung jeder Hälfte des Gesichtsfeldes nicht in ihrer ganzen Fläche gleichmäfsig und eine Vergleichung der so beschaffenen Hälften dann sehr erschwert sein würde.

In Fällen, wo nur geringe Flüssigkeitsmengen zur Verfügung stehen, wie z. B. bei Blutuntersuchungen, haben wir folgendes Auskunftsmittel benutzt.

Zur Anwendung kommen zwei Cylinder von derselben Höhe wie sonst, also von 17—18 cm, jedoch von bedeutend geringerem Durchmesser, so dafs der Gesamtinhalt nur 10 ccm beträgt. Um den starken, störenden Flüssigkeitsmeniskus zu vermeiden, wurden auf die Oberfläche der Lösung leichte Schwimmer gesetzt, wie sie in Fig. 4 dargestellt sind. Dieselben bestehen aus einem kurzen Hartgummicylinder *a*, welcher nach unten offen, nach oben mit einer Glasplatte *b* verschlossen ist. Derselbe mufs sich leicht in dem Kolorimetercylinder bewegen, damit er beim Ablassen von Flüssigkeit dem Stande derselben forwährend folge. —

b
a

Fig. 4.

Wie bereits mehrfach erwähnt, nimmt man bei allen kolorimetrischen Messungen der bisher beschriebenen Art an, dafs das Lichtabsorptionsvermögen von gefärbten Flüssigkeitsschichten umgekehrt proportional den Schichtendicken ist, welche die Lichtstrahlen zu durchlaufen haben. Wenn es z. B. zur Herbeiführung gleicher Helligkeit in den beiden Hälften des Gesichtsfeldes der Kolorimeter nötig war, der einen Flüssigkeitssäule nur die halbe Höhe von derjenigen der anderen zu geben, so wird man daraus schliessen, dafs die Flüssigkeit von der halben Höhe ein

doppelt so grofses Absorptionsvermögen besitzt, als die andere.

Ist nach Einstellung auf gleiche Helligkeit h die Höhe der einen Flüssigkeit, h' diejenige der anderen, p das Absorptionsvermögen der einen, p' der zweiten Flüssigkeit, so ist

$$p : p' = h' : h$$

d. h.: Das Licht-Absorptionsvermögen einer gefärbten Flüssigkeitsschicht ist umgekehrt proportional ihrer Schichtendicke. Die Beziehung zwischen Absorptionsvermögen und Konzentration einer Flüssigkeit ist aus folgender kurzen Betrachtung ersichtlich.

Das Vermögen eines Körpers, Licht zu absorbieren, resultiert aus der specifischen Eigenschaft seiner Molekel, gewisse Lichtstrahlen teilweise oder ganz vermöge der eigenen Molekularbewegung zurückzuhalten. Je mehr lichtabsorbierende Molekel der Lichtstrahl passieren mufs, d. h. eine je konzentriertere Lösung bei z. B. gleicher Schichtendicke man anwendet, um so gröfser ist der Lichtverlust, um so gröfser die lichtabsorbierende Kraft der Flüssigkeit. Dieselbe (p und p') ist also direkt proportional der Konzentration. Sind c und c' zwei verschiedene Konzentrationen von Lösungen desselben gefärbten Körpers, so ist demgemäfs

$$c : c' = p : p',$$

oder, da sich nach obigem verhält

$$p : p' = h' : h,$$

so ist

$$c : c' = h' : h.$$

Es ist demnach die Konzentration umgekehrt proportional der Länge der von den Lichtstrahlen durchlaufenen Flüssigkeitsschicht. Kennt man bei kolorimetrischen Be-

stimmungen nach obigen Methoden die Konzentration der einen Flüssigkeit (c) und ermittelt durch Einstellung auf gleiche Helligkeit die Schichtdicken h und h', so kann man die Konzentration der zu untersuchenden Flüssigkeit c' berechnen:

$$c' = c\frac{h}{h'}$$

Die in einem folgenden Abschnitte gegebenen Beispiele werden die Anwendung dieses höchst einfachen Gesetzes erläutern.

d) Das Hämometer von Fleischl.

Es mufs hier noch ein Instrument erwähnt werden, welches allerdings kein Kolorimeter für allgemeinen Gebrauch ist, aber doch auf dem kolorimetrischen Prinzip beruht. Es ist dieses das zur quantitativen Bestimmung des Hämoglobins im Blute von E. v. Fleischl konstruierte Hämometer.

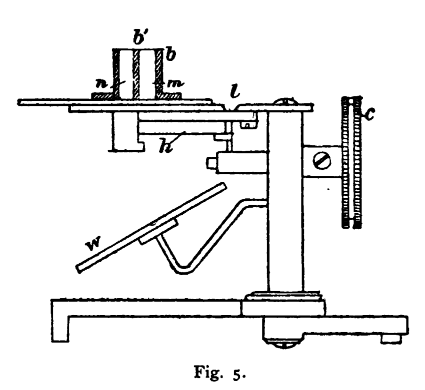


Fig. 5.

Da dasselbe nur diesem einzigen Zwecke dienen soll, ist die Normallösung ersetzt worden durch ein passend gefärbtes Glas, und es wird ferner nicht die Dicke der Flüssigkeitssäule verändert, um gleiche Lichtabsorption zu erzeugen, sondern die Dicke des absorbierenden Glases, indem dasselbe in Keilform benutzt wird.

Das Hämometer besteht aus einem cylindrischen Behälter b mit einer denselben in zwei Kammern m und n teilenden, auf dem durchsichtigen Boden senkrecht stehen-

den Scheidewand *b'*. Die eine Kammer *m* wird mit Wasser, die andere *n* mit einer verdünnten wässrigen Lösung des zu untersuchenden Blutes gefüllt. Unter der mit Wasser gefüllten Hälfte ist ein 12 cm langer, 2,5 cm breiter und am dicksten Ende 1 cm dicker Keil *h* aus Rubinglas mittelst eines Triebes *t* hin und her beweglich, so dafs der betreffende Halbkreis des Bodens des Behälters *b* genau von dem roten Glase ausgefüllt wird. Wenn man nun von oben durch den Cylinder *b* auf eine beleuchtete weifse Fläche *w* sieht, bemerkt man einen roten Kreis, dessen eine Hälfte von der Blutlösung herrührt, während die andere von Licht, das durch den Keil gelaufen ist, erleuchtet wird.

Der Keil ist dann so lange zu verschieben, bis beide Hälften des Kreises gleichmäfsig rot gefärbt sind; aus der Stellung des Keils, die an einer von 10 zu 10 % geteilten Scala abgelesen wird, schliefst man dann direkt auf den Hämoglobingehalt des Blutes.

Die Zuverlässigkeit des Apparates hängt nun augenscheinlich davon ab, dafs das verwendete Glas vollkommen gleichmäfsig in seiner Masse gefärbt und von solcher Farbe ist, dafs jeder beliebig dicken Schicht einer beliebig verdünnten Blutlösung eine bestimmte Dicke dieses Glases in Helligkeit und Farbe vollkommen entspricht. In Bezug auf das zu diesem Zwecke verwendete Rubinglas hatte nun FLEISCHL erkannt, dafs es in gewisser Dicke eine ganz befriedigende Übereinstimmung der Farbe mit bestimmten Blutlösungen in bestimmter Dicke der Schicht giebt, dafs aber diese Übereinstimmung aufhört, wenn eine *n* mal so dicke Platte des Rubinglases mit einer *n* mal so konzentrierten Blutlösung, oder mit einer *n* mal so dicken Schicht derselben Blutlösung verglichen würde. Den Grund dieser Erscheinung fand FLEISCHL in der verschiedenen Absorption, welche

beide Substanzen — das Blut und das Rubinglas — auf die violetten Strahlen ausüben. Scheidet man die violetten Strahlen aus, so verschwindet dieser Übelstand.

FLEISCHL empfiehlt deshalb bei Beobachtung mit seinem Hämometer weder Tageslicht, noch elektrische oder Petroleumbeleuchtung anzuwenden, sondern Kerzenlicht oder Öl- oder Gaslampen, deren Licht weniger violette Strahlen enthalten. Will man jedoch die erstgenannten Lichtquellen anwenden, so mufs eine gelbe Glasplatte angewendet werden, um die violetten Strahlen auszuschalten.

---

3. Neue Methode der Kolorimetrie durch Polarisation.

Bei den bisher beschriebenen Arten von Kolorimetern war zur Herstellung gleicher Helligkeit stets eine Veränderung der Flüssigkeitshöhen erforderlich. Das Ablassen von Flüssigkeit beim WOLFFschen Instrumente, das Heben und Senken der Eintauchröhren oder der Cylinder bei den Kolorimetern von DUBOSCQ und STAMMER läfst sich allerdings ziemlich bequem ausführen, bringt jedoch auch mancherlei Übelstände, eventuell auch Fehler mit sich, wie in unten folgenden Abschnitten gezeigt ist. Es ist deshalb unleugbar von Vorteil, wenn man bei Ausführung der Versuche nicht gezwungen ist, die Schichtendicke der Lösungen selbst zu verändern.

Dieses ist nun der Fall, wenn man zur Herstellung gleicher Helligkeit in den beiden Hälften des Gesichtsfeldes polarisierende Mittel benutzt. Während bisher ein

derartiges Polarisationskolorimeter ziemlich kompliziert hätte werden müssen, hat die Aufgabe, ein solches zu konstruieren, eine überraschende Einfachheit gewonnen durch eine Prismenkombination, welche vor kurzem von W. GROSSE[1] angegeben worden ist. Dieselbe hat nämlich die dem vorliegenden Zwecke äufserst entsprechende Eigenschaft, dafs sie im stande ist, zwei getrennt, aber parallel zu einander eintretende Lichtbündel unmittelbar benachbart zu einander austreten zu lassen, in ähnlicher Weise wie solches durch die bisher beschriebenen Reflexionsprismen erreicht wird. Es kann hierbei jedoch die Einrichtung so getroffen werden, dafs die beiden Hälften der Gesichtsfelder polarisierte Lichtstrahlen enthalten, und zwar derart, dafs die Strahlen der einen Hälfte senkrecht zu denen der anderen polarisiert sind. Durch Benutzung eines analysierenden NIKOLschen Prismas ist man dann im stande, das Verhältnis der Helligkeit in den beiden Feldern festzustellen.

Das Polarisationskolorimeter.

Die Anordnung eines derartigen Apparates ist folgende und wird durch Fig. 6 und 7 veranschaulicht.

Die Kolorimeter-Cylinder *A* und *B* sowie der Spiegel *C* sind genau so angeordnet, wie bei dem WOLFFschen Kolorimeter, nur mufs als spiegelnde Fläche entweder eine matte Glasscheibe oder ein Stück weifses Papier benützt werden, da bei der Spiegelung an einer Glasfläche die Strahlen bereits polarisiert werden würden. Es kann auch das ganze Instrument trotz seiner Polarisationseinrichtung

---

[1] *Zeitschr. f. Instr.-Kunde* 7, 129 (1887), 8, 95 (1888) und W. GROSSE, *Die gebräuchlichen Polarisationsprismen.* Klausthal 1887.

als gewöhnliches Kolorimeter benutzt werden. An Stelle der Reflexionsprismen aus Glas befindet sich hier die von W. Grosse angegebene Kombination aus Kalkspatprismen. Das über dem Cylinder *A* befindliche Kalkspatprisma *D* ist ein sogenanntes Glansches Luftprisma, dessen beide

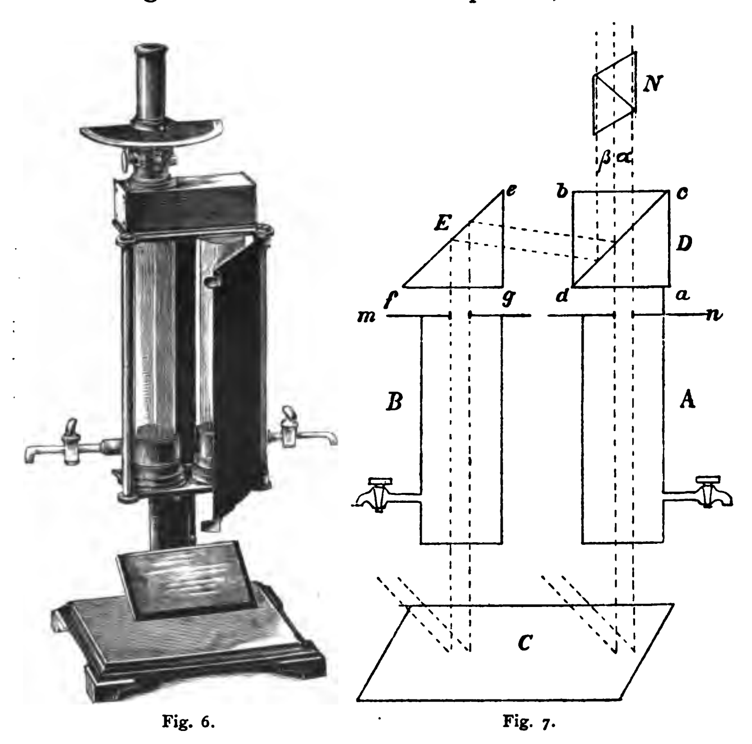


Fig. 6. Fig. 7.

Hälften in der Schnittlinie *c d* wieder aneinander gefügt sind. Nur sind hier nicht wie sonst nur die Ein- und Austrittsflächen *ad* und *cb* poliert, sondern auch die eine Seitenfläche *b d.* Durch eine vorgesetzte Blende *n* wird bewirkt, dafs nur ein schmales aus dem Cylinder *A* kommendes Lichtbündel das Prisma *D* durchsetzt. In diesem Lichtbündel werden an der Schnittfläche *cd* die

ordentlichen Strahlen reflektiert, so dafs nur die aufserordentlichen in dem austretenden Bündel α enthalten sind.

Über dem zweiten Cylinder B befindet sich ein halbes Kalkspatprisma E von demselben Winkel wie das Prisma D. Die drei Flächen desselben fg, fe und eg sind poliert. Die durch die Blende m in dieses Prisma eintretenden Strahlen erleiden an der Fläche ef eine Reflexion, jedoch nur die ordentlichen Strahlen, während die aufserordentlichen Strahlen durch das Prisma hindurchgehen. Das reflektierte Bündel wird an der Fläche cd des Prismas D nochmals reflektiert und tritt sodann unmittelbar neben dem Bündel α als Bündel β aus.

In den Gang der Strahlenbündel α und β ist dann das analysierende NIKOLsche Prisma N eingeschaltet; dasselbe ist um seine Achse drehbar und seine Stellung kann auf einem geteilten Kreise K abgelesen werden. Es giebt nun bekanntlich eine Stellung, in welcher das aufserordentliche Bild verschwindet und eine zweite, um 90^0 davon entfernte, in welcher dasselbe für das ordentliche der Fall ist. Werden diese beiden Stellungen mit 0^0 und 90^0 bezeichnet, so wird also bei Einstellung des Nikols auf 0^0 die Helligkeit des Strahlenbündels α gleich Null sein, bei Einstellung auf 90^0 dagegen diejenige des Bündels β; in einer dazwischen liegenden Stellung werden beide Felder gleich hell erscheinen und zwar wird dieses bei einer Einstellung auf 45^0 stattfinden, falls die beiden Lichtbündel α und β mit gleicher Helligkeit aus dem Prisma D austreten.

Es ändert sich nämlich bei Drehung des Nikols N um den Winkel φ die Helligkeit des Lichtbündels α proportional dem Quadrat des Sinus dieses Drehungswinkels, (die Helligkeit ist bei $0^0 = 0$, bei $90^0 = 1$), die Helligkeit des Bündels β dagegen proportional dem

Quadrat des Cosinus (sie ist bei $0^0 = 1$, bei $90^0 = 0$). Treten die beiden Bündel aus dem Prisma D mit gleicher Intensität aus, so verhalten sich die Helligkeiten der beiden Felder bei Einstellung des Nikols N auf einen Winkel φ.

$$N_\alpha : N_\beta = \sin^2 \varphi : \cos^2 \varphi = \tan^2 \varphi : 1.$$

Aus der Tabelle am Ende dieses Abschnittes (S. 29) kann zu jedem ganzen Winkel φ die Gröfse $\tan^2 \varphi$, sowie für die Zehntel der Winkel die Proportionalteile entnommen werden.

Die Helligkeit I der vom Spiegel C auf die Cylinder A und B fallenden Strahlen sei dieselbe. Der Cylinder A sei mit einer Lösung von der Konzentration c bis zur Höhe h gefüllt, der Cylinder B mit einer Lösung derselben Substanz von anderer Konzentration c' bis zur Höhe h'. Dann ist die Helligkeit der aus den Cylindern oben austretenden Strahlen

für Cylinder A proportional $\frac{I}{c\ h}$

» » B » $\frac{I}{c'\ h'}$

Auf dem Wege durch die Polarisationsprismen D und E mögen die Lichtverluste $(1-d)$ und $(1-e)$ eintreten, so dafs die Helligkeit wird

für die Strahlen α proportional $\frac{I}{c.h}\ d$

» » β » $\frac{I}{c'.h'} . e.$

Das NIKOLsche Prisma N sei nun auf den Winkel φ eingestellt; dann erhalten die aus dem Nikol austretenden Strahlen α Helligkeiten proportional $\frac{I}{c.h}\ d. \sin^2 \varphi$ und die

» β » » $\frac{I}{c'.h'}\ e. \cos^2 \varphi.$

Ist bei Einstellung des Nikols auf den Winkel φ gleiche Helligkeit der beiden Felder vorhanden, so sind die beiden letzten Ausdrücke einander gleich, also

$$\frac{I}{c.h} \cdot d \sin^2 \varphi = \frac{I}{c'h'} e \cos^2 \varphi.$$

Hieraus folgt

$$\frac{c\,h}{c'\,h'} = \frac{d \sin^2 \varphi}{e \cos^2 \varphi} = k \operatorname{tg}^2 \varphi,$$

wenn man das Verhältnis $\frac{d}{e}$ mit k bezeichnet. Diese Gröfse k ist die Absorptionskonstante des Instrumentes.

Für das Verhältnis der Konzentrationen beider Lösungen zu einander ergiebt sich also die einfache Beziehung

$$\frac{c}{c'} = \frac{h'}{h} \cdot k \operatorname{tg}^2 \varphi,$$

so dafs sich also die unbekannte Konzentration c leicht aus der Gleichung

$$c = c' \frac{h'}{h} k \operatorname{tg}^2 \varphi \qquad (1)$$

mit Hilfe der bekannten Konzentration c', den abzulesenden Flüssigkeitshöhen h und h' in den Cylindern A und B, der Konstante k des Instrumentes und dem Drehungswinkel φ des Nikols bestimmen läfst.

Füllt man die beiden zu vergleichenden Flüssigkeiten in den Cylindern bis zu gleicher Höhe, bis zum Teilstrich 100, und läfst das Verhältnis $\frac{h'}{h} = 1$ während des Versuches konstant, so vereinfacht sich die Berechnung, denn die gesuchte Konzentration c ist:

$$c = c' . k . \tan^2 \varphi \, . \qquad (1a).$$

Wenn man dagegen das NIKOLsche Prisma so einstellt, dafs $k \tan^2 \varphi = 1$ wird, so erhält man $c = c' \frac{h'}{h}$ . . . $(1b)$

und das Instrument kann dann als gewöhnliches Kolorimeter benutzt werden.

Bestimmung der Konstante k.

1. Man füllt die gleiche Lösung in beide Cylinder und stellt das NIKOLsche Prisma auf 45 Grad. Dann ist, nachdem man durch Ablassen der einen Flüssigkeit gleiche Helligkeit hergestellt hat,

$$c = c'$$

$$\operatorname{tg}^2 \varphi = 1$$

und nach Gleichung (1) $\frac{h}{h'} = k$.

2. Man läfst durch die leeren Cylinder das Licht fallen und stellt durch Drehen des Nikols gleiche Helligkeit her. Dann wird

$$k = \frac{1}{\tan^2 \varphi} = \operatorname{cotan}^2 \varphi.$$

3. Man füllt beide Cylinder in beliebiger Weise, macht eine Einstellung des Nikols auf gleiche Helligkeit, welche erfolge, wenn der Zeiger auf φ steht, dann ist nach Gleichung (1)

$$c = c' \frac{h'}{h} k \operatorname{tg}^2 \varphi.$$

Sodann wechselt man die Cylinder um, so dafs der Cylinder B an die Stelle von A kommt und umgekehrt. Dann werde wieder durch Drehung des Nikols gleiche Helligkeit hergestellt, was bei Einstellung auf den Winkel φ_1 der Fall sein möge.

Um nun die vorstehende Gleichung der neuen Anordnung entsprechend zu schreiben, ist c mit c', h mit h' zu verwechseln und für φ φ_1 zu setzen. Man erhält dann

$$c' = c \frac{h}{h'} k \tan^2 \varphi_1.$$

Hieraus folgt $$c = c' \frac{h'}{h} \frac{1}{k} \frac{1}{\tan^2 \varphi_1}.$$

Setzt man die beiden für c erhaltenen Ausdrücke einander gleich, so hat man

$$c' \frac{h'}{h} k \tan^2 \varphi = c' \frac{h'}{h} \frac{1}{k} \frac{1}{\tan^2 \varphi_1}$$

$$k^2 = \frac{1}{\tan^2 \varphi \tan^2 \varphi_1} \qquad k = \frac{1}{\tan \varphi \tan \varphi_1}.$$

Anstatt k zu bestimmen, könnte man auch die beiden Messungen benutzen, um k ganz aus der Rechnung zu eliminieren. Setzt man den für k erhaltenen Wert in die Gleichung (1) ein, so erhält man nämlich

$$c = c' \frac{h'}{h} \frac{\tan \varphi}{\tan \varphi_1} \qquad (2),$$

oder bei gleichen Flüssigkeitshöhen ($h' = h$)

$$c = c' \frac{\tan \varphi}{\tan \varphi_1} \qquad (2a),$$

so dafs man durch zwei Einstellungen des Nikols N auf gleiche Helligkeit und zwischen beiden ausgeführte Verwechselung der beiden Cylinder A und B untereinander von der Konstanten k des Instrumentes vollständig unabhängig wird.

Polarisationskolorimeter mit Quarzplatte.

Die im Vorstehenden beschriebene Anordnung des Polarisationskolorimeters hat vor dem gewöhnlichen Kolorimeter in Bezug auf die Genauigkeit der Einstellung einen Vorzug. Bei dem gewöhnlichen Kolorimeter bleibt die Helligkeit der einen Hälfte des Gesichtsfeldes konstant, während diejenige der anderen verändert wird, bei dem Polarisationskolorimeter ändert sich durch Drehung des Nikols die Helligkeit beider Hälften und zwar in entgegengesetztem Sinne, so dafs die Einstellung auf gleiche

Helligkeit sehr scharf möglich ist. Diese Einstellung kann aber noch genauer gemacht werden durch folgende geringe Veränderung des Apparates.

Wenn man mittelst des kleinen Knopfes k (Fig. 6), welcher an der Seitenwand des die Polarisationsprismen enthaltenen Kastens angebracht und mit dem Prisma D verbunden ist, dieses Prisma etwas in seitlicher Richtung verschiebt, so gelangt das aus dem Cylinder B kommende in den Prismen E und D reflektierte Strahlenbündel β zur

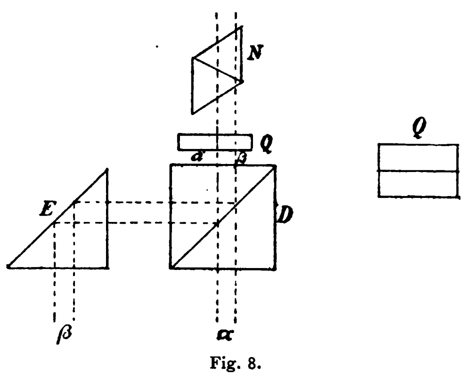


Fig. 8.

Deckung mit dem durch den Cylinder A und das Prisma D fallenden Bündel α (Fig. 8) und beide setzen als ein Strahlenbündel ihren Weg fort. In diesen sind also die aufserordentlich polarisierten Strahlen α mit den ordentlich polarisierten Strahlen β gemischt. Ist nun die Intensität der beiden aus dem Prisma D austretenden, senkrecht zu einander polarisierten Strahlen α und β vollkommen die gleiche, so setzen sie sich wieder zu natürlichem Lichte zusammen, es wird die Polarität vernichtet, das austretende gemeinsame Strahlenbündel ist vollständig unpolarisiert.

Befinden sich in den beiden Cylindern A und B zwei Lösungen von verschiedenen Konzentrationen c und c', so hat man, um diesen Zustand herbeizuführen, den beiden

Flüssigkeitsschichten verschiedene Höhen h und h' zu geben und es würde dann sein

$$c = c' \frac{h'}{h} \cdot k.$$

Bei dieser Methode ist also wieder ein Ablassen der stärker konzentrierten Lösung erforderlich.

Es handelt sich nun noch darum, das Mittel anzugeben, durch welches erkannt werden kann, dafs die beiden Strahlenbündel α und β gleich hell sind, beziehungsweise dafs sie sich zu natürlichem Lichte zusammengesetzt haben, dafs keine Spur von Polarisation vorhanden ist.

Das einfachste, wenn auch noch nicht das empfindlichste Mittel, ist die Benutzung des NIKOLschen Prismas N. Bei einer Drehung desselben wird, so lange noch polarisiertes Licht in dem vereinigten Strahlenkomplex $(\alpha + \beta)$ vorhanden ist, ein Helligkeitswechsel stattfinden müssen; bei einer bestimmten Stellung wird alles polarisierte Licht zur Wirkung kommen, bei einer Drehung um 90 Grad dagegen alles vernichtet werden. Während man die Höhe der konzentrierteren Lösung durch Ablassen verringert, hat man also das NIKOLsche Prisma fortwährend zu drehen. Sobald bei diesem Drehen keine Helligkeitsveränderung mehr stattfindet, ist kein polarisiertes Licht mehr vorhanden, also die Helligkeit des Strahlenbündels β genau gleich derjenigen des Bündels α.

Eine bedeutend schärfere Prüfung des Vorhandenseins von polarisiertem Licht gestattet die Benutzung einer doppelten Quarzplatte Q, welche in den Weg der Strahlen gebracht werden kann. Diese Quarzplatte Q hat eine Dicke von 3,75 mm und besteht in der einen Hälfte aus rechtsdrehendem, in der anderen aus linksdrehendem Quarz. Es wird in den beiden Hälften die Polarisationsebene in

entgegengesetztem Sinne gedreht. Die Drehung der Polarisationsebene erfolgt aber für die verschiedenen Farben in verschiedenem Mafse, so dafs bei keiner Stellung des Nikols das ganze Licht ausgelöscht werden kann, sondern nur eine bestimmte Farbe und infolgedessen das Gesichtsfeld mit der Summe der nicht ausgelöschten Farben beleuchtet erscheint. Die Drehung der Polarisationsebene findet aber in den beiden Hälften der Quarzplatte Q in entgegengesetzter Richtung statt, die beiden Hälften erscheinen also im allgemeinen verschieden gefärbt. Stellt man das NIKOLsche Prisma N auf einen anderen Winkel, so wird in jeder der beiden Hälften der Quarzplatte eine andere Farbe vernichtet und sie erscheinen dann in einer anderen Farbe.

Sind demgemäfs die beiden zusammenfallenden Strahlenbündel α und β verschieden hell, so dafs noch polarisiertes Licht vorhanden ist, so tritt bei Drehung des Nikols N ein fortwährender entgegengesetzt verlaufender Farbenwechsel in den beiden Hälften des Gesichtsfeldes auf. Sobald jedoch beide Bündel gleich hell sind, also kein polarisiertes Licht mehr vorhanden ist, so ist jeglicher Grund zur Entstehung einer Färbung durch die Quarzplatte verschwunden, es hört also nicht nur jeglicher Farbenwechsel auf, sondern es erscheinen auch die beiden Hälften des Gesichtsfeldes bei jeglicher Stellung des Nikols N in einer und derselben, von der Färbung der Flüssigkeiten in den Cylindern A und B abhängigen, Farbe. Diese Einstellung ist eine äufserst genaue, da das Auge für das Auftreten von Farbenveränderungen bedeutend empfindlicher ist, als für die Beurteilung von Helligkeitsveränderungen.

Schliefslich ergiebt sich noch eine Anordnung des Polarisations-Kolorimeters, welche die schärfsten Resultate giebt und in der Ausführung der Versuche ebenso einfach

ist wie ein z. B. WOLFFsches Kolorimeter; allerdings ist hierbei ein Ablassen der Flüssigkeit nötig.

Es seien die Quarzprismen E und D in der Fig. 6 angedeuteten Stellung zu einander, also die beiden senkrecht zu einander polarisierten Strahlenbündel α und β neben einander. Bringt man nun die doppelte Quarzplatte unter das Nikol N, so fällt das Strahlenbündel β zum Tei durch die linksdrehende Quarzplatte (β_l), zum Teil durch die rechtsdrehende Hälfte der Quarzplatte (β_r). Ebenso werden die Strahlen α in zwei Teile geteilt und man erblickt im allgemeinen vier Felder α_l und α_r, β und β_r.

β_l	α_l
β_r	α_r

Fig. 9

Stellt man den Nikol N auf 0 oder auf 90 Grad ein, so haben die Felder β_l und β_r, sowie α_l und α_r je untereinander die gleiche Färbung; in einer bestimmten Zwischenstellung sind die beiden Felder α_l und β_r gleich gefärbt, nämlich gelb und ebenso erscheinen die Felder β_l und α_r bei dieser Einstellung in gleicher blauer Farbe.[1]

Sind nun die in den beiden Cylindern A und B enthaltenen Lösungen von verschiedener Konzentration, so haben die beiden rechts liegenden Felder eine andere Helligkeit als die beiden links liegenden und da zwei Lösungen eines Körpers von verschiedener Konzentration auch verschiedene Absorptionsspektren, beziehungsweise aus diesem resultierende Farben besitzen, so wird in diesem Falle das Feld α_l auch anders gefärbt sein als β_r, ebenso β eine andere Farbe besitzen als α_r.

Werden dann die Flüssigkeitshöhen zum Zwecke der Herstellung gleicher Helligkeit in den Cylindern rechts und

[1] W. GROSSE schlug diese Methode bereits für die Anwendung in der Messung der Helligkeit von Lichtquellen vor (*Ztschr. f. Instrk.* 9, 1 1889).

links nach dem umgekehrten Verhältnis der Konzentration der Lösungen eingestellt, so wird dann in den einander entsprechenden Feldern nicht nur gleiche Helligkeit, sondern unter Farbenumschlag auch gleiche Farbe entstehen. Das Auge ist hier gegen kleine Helligkeitsunterschiede sehr empfindlich. Das Polarisationskolorimeter in dieser Form ist dem gewöhnlichen Kolorimeter dadurch so überlegen, dafs bei Veränderung der Flüssigkeitshöhe nicht nur eine Veränderung der Helligkeit und zugleich auch des Farbentones bewirkt wird, sondern auch dadurch, dafs dieser Veränderung des Tones zwei verschieden gefärbte Felder unterliegen und dafs das Auge, sobald es durch das Beobachten der einen Farbe ermüdet ist, durch Betrachten der anderen Farbe eine Kontrolle ausüben kann. Die im folgenden angeführten Versuche zeigen die Verwendbarkeit des Polarisationskolorimeters mit Quarzplatte, und da dieses den anderen Kolorimetern für den Gebrauch im Laboratorium überlegen ist, so ist diese Form des Polarisationskolorimeters besonders zu beachten.

Zusammenstellung der mit den Polarisationskolorimetern möglichen Arbeitsmethoden.

A. Zwei Felder α und β nebeneinander. (Fig. 7.)

Die rechte Hälfte des Gesichtsfeldes ist durch aufserordentliche, die linke durch ordentliche Strahlen erleuchtet.

1. Stellung des Nikols so, dafs $k \tan \varphi = 1$ ist. Einstellung der Flüssigkeitshöhen auf gleiche Helligkeit

$$c = c' \frac{h'}{h} \text{ (gewöhnliches Kolorimeter).}$$

2. Gleiche Flüssigkeitshöhen. Einstellung des Nikols auf gleiche Helligkeit:

$$c = c' k \tan^2 \varphi.$$

(2a. Verschiedene Flüssigkeitshöhen: $c = c' k \frac{h'}{h} \tan^2 \varphi$.)

3. Gleiche Flüssigkeitshöhen. Einstellung des Nikols auf gleiche Helligkeit (φ), Verwechselung der Cylinder A und B und nochmalige Einstellung des Nikols auf gleiche Helligkeit (φ_1):

$$c = c' \frac{\tan\varphi}{\tan\varphi_1}.$$

(3a. Verschiedene Flüssigkeitshöhen: $c = c' \frac{h'}{h} \frac{\tan\varphi}{\tan\varphi_1}$.)

4. Benutzung der Quarzplatte (4 Felder); Stellung des Nikols auf 45°. Einstellung der Flüssigkeitshöhen bis je zwei einander schräg gegenüber liegende Viertel des quadratischen Gesichtsfeldes, wie ursprünglich, gleiche Helligkeit und gleiche Farbe besitzen:

$$c = c' \frac{h'}{h}.$$

B. Ein Feld. Die aufserordentlichen Strahlen α und ordentlichen Strahlen β sind übereinander gelagert. (Fig. 8.)

5. Einstellung der Flüssigkeitshöhen, bis bei Drehung des Nikols keine Helligkeitsveränderung stattfindet:

$$c = c' \frac{h'}{h} k.$$

6. Benutzung der Quarzplatte. Einstellung der Flüssigkeitshöhen, bis bei Drehung des Nikols keine Farbenveränderung stattfindet:

$$c = c' \frac{h'}{h} k.$$

Tabelle zur Entnahme der Gröfse $\tan^2 \varphi$.

φ	$\tan^2\varphi = \cot^2(90-\varphi)$	Proportionalteile	φ	$\tan^2\varphi = \cot^2(90-\varphi)$	Proportionalteile
0°	0,000	0	90°	∞	
1	0.000	1	89	3232,0	3462,0
2	0,001	2	88	820,0	455,9
3	0,003	2	87	364,1	159,6
4	0,005	3	86	204,5	73,9
5	0,008	3	85	130,6	40,08
6	0,011	4	84	90,52	24,19

φ	$\tan^2 \varphi = \cot^2(90-\varphi)$	Proportional-teile	φ	$\tan^2 \varphi = \cot^2(90-\varphi)$	Proportional-teile
7	0,015	5	83	66,33	15,70
8	0,020	5	82	50,63	10,77
9	0,025	6	81	39,86	7,70
10	0,031	7	80	32,16	5,69
11	0,038	7	79	26,47	4,34
12	0,045	8	78	22,13	3,57
13	0,053	9	77	18,76	2,68
14	0,062	10	76	16,08	2,15
15	0,072	10	75	13,93	1,77
16	0,082	12	74	12,16	1,46
17	0,094	12	73	10,70	1,228
18	0,106	13	72	9,472	1,038
19	0,119	14	71	8,434	0,890
20	0,132	15	70	7,549	763
21	0,147	16	69	6,786	661
22	0,163	17	68	6,125	575
23	0,180	18	67	5,550	505
24	0,198	19	66	5,045	445
25	0,217	21	65	4,599	395
26	0,238	22	64	4,204	352
27	0,260	23	63	3,852	315
28	0,283	24	62	3,537	282
29	0.307	26	61	3,255	255
30	0,333	28	60	3,000	230
31	0,361	30	59	2,770	209
32	0,391	31	58	2,561	190
33	0,422	33	57	2,371	173
34	0,455	35	56	2,198	158
35	0,490	38	55	2,040	146
36	0,528	40	54	1,894	133
37	0,568	43	53	1,761	123
38	0,610	45	52	1,638	113
39	0,656	48	51	1,525	105
40	0,704	52	50	1,420	97
41	0,756	55	49	1,323	90
42	0,811	59	48	1,233	83
43	0,870	63	47	1,150	78
44	0,933	67	46	1,072	72
45	1,000		45	1,000	

4. Anwendungen der kolorimetrischen Methoden.

Die kolorimetrischen Methoden geben nach den in vorhergehenden Abschnitten mitgeteilten Untersuchungen Mittel und Wege an die Hand, aus der Intensität der Farbe einer Lösung auf die Quantität des in Lösung befindlichen gefärbten Körpers zu schliefsen. Aus diesem Prinzip schon geht hervor, dafs die beschriebenen Methoden der Kolorimetrie anwendbar sind zur quantitativen Bestimmung aller löslichen gefärbten Körper und eventuell derjenigen farblosen Verbindungen, welche durch Zusatz eines Reagenzes in gefärbte Verbindungen übergeführt werden können. Der kolorimetrischen Methoden bedient man sich vornehmlich dann, wenn es gilt, möglichst schnell einen gefärbten Körper quantitativ zu bestimmen, oder wenn bei der minimalen Menge des zu bestimmenden Körpers oder der Schwierigkeit, die gefärbte Substanz zu isolieren, eine exaktere Methode der Bestimmung durch Wägung oder auf titrimetrischem Wege ausgeschlossen erscheint. In diesen Fällen ist die Kolorimetrie dem Chemiker ein wertvolles Hilfsmittel bei der Analyse.

Im Gegensatz zu den kolorimetrischen Annäherungsverfahren, wie sie in der Einleitung beschrieben sind, liefern die exakteren Methoden, z. B. das Arbeiten mit dem WOLFFschen oder den Polarisations-Kolorimetern genauere Resultate. In den letzteren Fällen bedarf man fernerhin zur Gehaltbestimmung einer Lösung nur einer Vergleichs-Normallösung, während die kolorimetrischen Annäherungsverfahren zu ihrer Ausführung eine Reihe von eventuell zehn oder noch mehr Normallösungen zum Vergleich erfordern. Es sind diese ungenaueren Verfahren deshalb auch in den meisten Fällen in analytischen und besonders

handelsanalytischen Laboratorien durch die exakteren Methoden der Kolorimetrie verdrängt worden, und es ist wohl nur eine Frage der Zeit, dafs auch die Technik von den letzteren Verfahren häufiger Gebrauch macht als bisher.

Allgemeine Regeln,

die man beim Arbeiten nach den kolorimetrischen Methoden zu beobachten hat, lassen sich etwa folgende aufstellen:

Der Apparat, Kolorimeter Dnach UBOSQ, STAMMER, WOLFF oder das Polarisationskolorimeter, werde so aufgestellt, dafs je die beiden Gesichtsfelder, in denen die Farbe der zu untersuchenden Lösung und die der Normalflüssigkeit zum Vergleich kommt, ohne Einschaltung der Lösungen gleich hell erscheinen. Sind die beiden Gesichtsfelder an und für sich schon verschieden hell beleuchtet, so ist der reflektierende Spiegel vertikaler oder horizontaler, sowie das ganze Instrument eventuell nach rechts oder links zu drehen, bis das Tages- oder künstliche Licht derart in den Apparat fällt, dafs beide Gesichtsfelder gleich hell erscheinen. Jetzt ist der Apparat zur Messung bereit.

Die Bestimmung darf nur vorgenommen werden, wenn die zu untersuchende, wie die Normallösung vollständig klar und durch keinerlei suspendierte Substanzen getrübt ist.

Die Vergleichslösung mufs sorgfältig hergestellt und ihr Gehalt an gelöster Substanz genau bekannt sein, da hiervon die Exaktheit der Resultate abhängig ist. Auch ist die Normallösung stets nur in sehr gut schliefsenden Flaschen aufzubewahren.

Die kolorimetrisch zu analysierende Lösung besitze

annähernd gleiche Temperatur wie die Normallösung; die Temperaturdifferenz zwischen beiden Flüssigkeiten darf auf keinen Fall mehr als 3° betragen, da durch gröfsere Temperaturschwankungen schon das Absorptionsspektrum und somit die Farbe der Lösung verändert werden kann. Es ist nämlich in Anhang II dieses Buches gezeigt, wie die Gröfsen der »Lichtabsorptionsverhältnisse« eines gefärbten Körpers von der Temperatur abhängig sind; aufserdem geht auch aus den Mitteilungen am Schlufs des Abschnittes »Lichtverlust durch Reflexion und Absorption« hervor, dafs schon die Lichtabsorption des Lösungsmittels, wie des Wassers, durch Temperaturveränderungen geringen Schwankungen unterworfen sein kann. Es darf deshalb nie die Farbe einer heifsen Lösung mit derjenigen einer kalten verglichen werden.

Die angewandten Lösungsmittel sollen klar und durchsichtig sein und möglichst wenig suspendierte Substanzen, wie Fasern u. s. w. enthalten. Arbeitet man wie in den meisten Fällen mit wässerigen Lösungen, so bediene man sich zum Lösen und Verdünnen nur frisch destillierten Wassers, wie solches in gröfseren Laboratorien stets zur Verfügung steht. Wenn dasselbe richtig bereitet ist, so ist es vollständig klar und besser direkt zu verwenden, als zuvor zu filtrieren; es ist durchsichtiger, als durch feinstes Filtrierpapier filtriertes destilliertes Wasser, indem stets geringe Mengen von Faserteilchen in das filtrierende Wasser übergehen. Sind die zu vergleichenden Lösungen trübe, so läfst sich das Filtrieren nicht umgehen. Hat man wie bei einigen polarisationskolorimetrischen Methoden (siehe oben) auf beiden Seiten des Apparates in den Mefsröhren gleich hohe Flüssigkeitsschichten, so findet auf beiden Seiten eine gleich grofse Absorption des Lichtes durch das Lösungs-

mittel statt, die sich in diesem Falle ausgleicht. Stellt man gleiche Helligkeit in den Gesichtsfeldern dadurch her, dafs man der konzentrierteren Flüssigkeit eine geringere Schichtendicke verleiht, dann ist die Lichtabsorption, die auf der einen Seite durch die Anzahl Molekel (m) der gefärbten Substanz, welche das Licht durchlaufen mufs, und durch die Schichtendicke des Lösungmittels (l) bewirkt wird, gleich der Lichtschwächung, welche auf der anderen Seite des Apparates durch die dort vom Licht passierten Molekel (m') des Farbstoffes, zusammen mit der hier vorhandenen Schichtendicke des Lösungsmittels (l') veranlafst wird. Es ist:

$$m + l = m' + l'.$$

Je gröfser die Differenz zwischen den Schichtendicken l und l' der beiden zu vergleichenden Flüssigkeiten ist, um so gröfser ist die Differenz zwischen m und m', d. h. der Fehler in der kolorimetrischen Gehaltsbestimmung. Hieraus folgt die Regel, dafs man das Verdünnen der zu analysierenden Lösung auf ein bestimmtes Volumen, das ohnedies vorgenommen werden mufs,[1] derart ausführt, dafs diese Flüssigkeit dem Augenschein nach gleich konzentriert ist wie die Normallösung. Füllt man dann den Apparat mit den beiden Flüssigkeiten und stellt durch Ablassen der einen nur wenig konzentrierteren Lösung auf gleiche Helligkeit ein, so wird die Differenz zwischen l und l' nur einige Hundertel der Gesamtschichtendicke betragen und, da die Absorption durch ein klares Lösungsmittel an und für sich schon gering ist, der hierdurch hervorgerufene Fehler in der Gehaltsbestimmung minimal und zu vernach-

[1] Da man bei kolorimetrischen Bestimmungen zumeist mit verdünnten Lösungen arbeitet.

lässigen sein. Hat man es mit konzentrierteren Lösungen zu thun und ist die zu analysierende Lösung aus irgend welchen Gründen z. B. bedeutend konzentrierter als die Normallösung, so verfährt man folgendermafsen.

Man vermindert zunächst die Schichtendicke der konzentrierteren, zu untersuchenden Lösung bis zur scheinbar gleichen Helligkeit in beiden Gesichtsfeldern. Um bei einem bestimmten Beispiel zu bleiben, habe man der Flüssigkeit unbekannten Gehaltes die Höhe 20 geben müssen, während die Normalflüssigkeit auf dem Teilstrich 100 eingestellt blieb; jetzt erscheinen beide Hälften des Gesichtsfeldes gleich hell. Man fülle dann die zu analysierende Flüssigkeit vom Teilstrich 20 bis 100 mit dem benutzten Lösungsmittel auf, um auf beiden Seiten gleich viel Lösungsmittel zu haben, und beobachte abermals. Sollte dann das Gesichtsfeld, welches der zu untersuchenden Flüssigkeit entspricht, wiederum dunkler erscheinen, so lasse man von der noch um ganz Geringes zu konzentrierten Lösung bis zur Herstellung vollständiger Gleichheit der Gesichtsfelder abfliefsen. Hat man dieses durch Ablassen vom Teilstrich 100 beispielsweise bis auf 98 erreicht, so folgt daraus, dafs die ursprüngliche Einstellung auf Teilstrich 20 um 2 Prozent des eigenen Wertes zu hoch war, und dafs nach Elimination des Einflusses der stark verschieden langen Flüssigkeitssäulen die abgelesene Zahl 20 durch den Wert 19,6 zu ersetzen ist. Eine derartige Korrektion, welche die Ausführung des Versuches um ungefähr 2 Minuten verlängert, ist vorzunehmen, sowie man mit minimal trüben, oder mit filtrierten Lösungen zu arbeiten gezwungen ist und trotzdem exakte Resultate auf kolorimetrischem Wege erreichen will. Hat man, wie oben vorgeschlagen wurde, im Kolorimeter zwei Flüssigkeiten

von fast derselben Farbe zum Vergleich, so ist eine derartige Korrektur nicht erforderlich; ebenso wird dieselbe in den meisten Fällen der technischen Kolorimetrie überflüssig sein.[1]

Was schliefslich die Einstellung der beiden Hälften des Gesichtsfeldes auf gleiche Helligkeit, beziehungsweise Farben anbetrifft, so ist darauf zu achten, dafs das Okular möglichst scharf auf das zu beobachtende Bild eingestellt ist,[2] denn sonst sind keine exakten Helligkeitsmessungen im Gesichtsfeld möglich. Dieselben werden am besten in der Weise vorgenommen, dafs man, nachdem durch Veränderung der Flüssigkeitshöhen möglichst schnell fast gleiche Helligkeit rechts und links herbeigeführt ist, die genaue Einstellung bewirkt, indem man wiederholt je 8—10 Sekunden lang beobachtet, ob beide Seiten des Bildes gleich hell sind. Durch öfters wiederholte kürzere Beobachtungen gelangt man schneller zum Ziele und zu einem genaueren Resultate, als wenn man zur genauen Einstellung das Auge einigemale hintereinander je eine oder mehrere Minuten lang anstrengt, wodurch dem Beobachter mehr und mehr der genauere Unterscheidungssinn für verschiedene Helligkeiten und Farben schwindet. Bei einiger Übung kann man sich für die Einstellungen in angegebener Weise eine grofse Genauigkeit aneignen.

Überblick über die Methoden der exakten Kolorimetrie.

Was die Anwendung der vier verschiedenen kolorimetrischen Methoden (Stammer, Duboscq, Wolff, Polarisationsmethoden) in der Praxis anbetrifft, so ist speciell die

---

[1] Näheres über die in Betracht kommenden Vorgänge siehe Anhang I.

[2] Man erkennt den richtigen Punkt der Einstellung daran, dafs die Trennungslinie der beiden Hälften des Gesichtsfeldes vollkommen scharf erscheint.

Anwendung des »STAMMERschen Farbenmafses« mit nur einem Flüssigkeitsbehälter und einem auf der anderen Seite des Apparates angebrachten gefärbten Glase je nach den Farben dieser Gläser nur auf specielle Fälle der technischen Kolorimetrie beschränkt. Exaktere Resultate liefern jedenfalls die Kolorimeter nach WOLFF oder nach DUBOSCQ, welche allgemeiner zur Bestimmung eines jeden gefärbten Körpers verwendbar sind und die Ausführung eines Versuches in gleich kurzer Zeit wie nach der STAMMERschen Methode gestatten.

Das dem WOLFFschen und DUBOSCQschen Verfahren Gemeinsame ist, dafs man aus dem umgekehrten Verhältnis der Höhen (h und h') der angewandten Flüssigkeitssäulen und der bekannten Konzentration (c) der Normallösung die gesuchte Konzentration c' der zu analysierenden Flüssigkeit nach der Formel

$$c' = c \frac{h}{h'}$$

berechnet. Ist die Schichtendicke der konzentrierteren Lösung zu stark vermindert, so kann man dieselbe wieder vergröfsern, indem man nach DUBOSCQ das in einem weiteren Cylinder befindliche Tauchrohr hebt oder nach der WOLFFschen Methode ein beispielsweise mit dem Kolorimetercylinder kommunizierendes Flüssigkeitsstandrohr hebt, oder auch direkt in den betreffenden Cylinder Flüssigkeit nachfliefsen läfst, bis in beiden Hälften des Gesichtsfeldes gleiche Helligkeit herrscht.

Handelt es sich darum, der auf vorstehenden Blättern bei Besprechung der „allgemeinen Regeln“ erwähnten „Lichtabsorption durch das angewandte Lösungsmittel“ Rechnung zu tragen, so ist das WOLFFsche Kolorimeter im Vorteil, da bei diesem der Cylinder mit niederer Flüssigkeitssäule

zur Vornahme der exakten Messung direkt mit dem Lösungsmittel aufgefüllt werden kann. Bei dem DUBOSCQschen Kolorimeter ist es jedoch nicht gestattet, in analoger Weise auf der Seite des Kolorimeters, auf welcher sich die konzentriertere Flüssigkeit befindet, auf der also das Tauchrohr tiefer eingetaucht ist, Lösungsmittel in das Tauchrohr zu füllen, bis die Lichtstrahlen auf beiden Seiten des Instrumentes gleich hohe Flüssigkeitsschichten passieren. In diesem Falle würden die Lichtstrahlen auf der einen Seite beim Verlassen der Cylinder von Flüssigkeit in Luft, auf der anderen Seite von Glas in Luft übertreten.[1] Zu exakten kolorimetrischen Messungen ist daher das WOLFFsche Kolorimeter dem Kolorimeter nach DUBOSCQ vorzuziehen.

Das oben beschriebene Polarisationskolorimeter kann bei Ausschaltung der Quarzplatte und Stellung des Nikol auf 45° direkt als WOLFFsches Kolorimeter benutzt werden. Aufserdem hat dasselbe den grofsen Vorteil, nach Einschieben der Quarzplatte eine noch weit exaktere Methode darzubieten, bei welcher nämlich die zu vergleichenden Gesichtsfelder nicht nur auf gleiche Helligkeit, sondern zugleich auch auf gleiche Farbe eingestellt werden. Geringe Konzentrationsdifferenzen zweier Flüssigkeiten, welche in den Kolorimetern nach WOLFF oder DUBOSCQ kaum merkbare Helligkeitsunterschiede zur Erscheinung bringen, erzeugen in den zu vergleichenden Teilen des Gesichtsfeldes des Polarisationskolorimeters noch leicht zu erkennende Farbenunterschiede, so dafs die Methode der Polarisationskolorimetrie beträchtlich exaktere Resultate liefert.

[1] Um dieses auszugleichen, müfste man in beide Tauchrohre Lösungsmittel bis zur gleichen Gesamthöhe nachfüllen, und man hätte dann bei der Ablesung des DUBOSCQschen Apparates wie mit dem WOLFFschen Kolorimeter zu arbeiten.

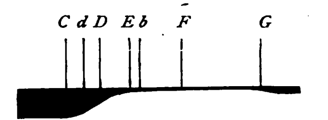
Mit dem Polarisationskolorimeter ausgeführte Bestimmungen.

Es seien zunächst einige Bestimmungen mit dem Polarisationskolorimeter, die mit verschieden gefärbten Flüssigkeiten, blauen, grünen, gelben, rotgelben Lösungen ausgeführt wurden, mitgeteilt. Als genaueste Methode wurde bei diesen Versuchen der Apparat mit eingeschobener Quarzplatte (siehe oben) benutzt und gleiche Helligkeit und Farbe durch Ablassen der konzentrierteren Lösung hergestellt.

Wie oben auseinandergesetzt, wird der ordentliche wie der aufserordentliche Lichtstrahl durch die zweiteilige Quarzplatte je in zwei Felder zerlegt, und man hat vier quadratische Felder im Gesichtskreis, von denen je die schräg einander gegenüberliegenden auf gleiche Helligkeit und Farbe einzustellen sind. Hierbei kommen für das Auge zumeist in den verschiedenen Feldern ganz andere Gesamtfarben zum Vergleich, als wie sie die Flüssigkeiten selbst besitzen. Es ist dieses abhängig erstens davon, welches Absorptionsspektrum den Lösungen zukommt, d. h. welche Farben sie durchlassen, und zweitens, wie weit, beziehungsweise wie verschieden die Polarisationsebenen der durchgelassenen farbigen Strahlen in den eingeschobenen Quarzplatten gedreht werden, und wie dieselben dann, in verschiedenen Schwingungsrichtungen aus den Quarzplatten austretend, auch in verschiedenem Mafse von dem über der Quarzplatte befindlichen NIKOLschen Prisma durchgelassen oder ausgelöscht werden. Hierdurch kommen beim Arbeiten mit dem Polarisationskolorimeter oft ganz eigentümliche Farben miteinander zum Vergleich, die stets leicht unterscheidbare Nüancen aufweisen, sobald aus dem einen Cylinder auch nur wenige Tropfen zu viel oder zu wenig Flüssigkeit abgelassen worden sind. Die Beziehungen zwischen Farbe

— Spektrum — der zu untersuchenden Flüssigkeit und den Farben der Gesichtsfelder sind aus folgenden Mitteilungen ersichtlich.

Bestimmung von Kuprisulfat.



Absorptionsspektrum des Kupfersulfates.

grau-blau	*dunkel-blau*
dunkel-blau	*grau-blau*

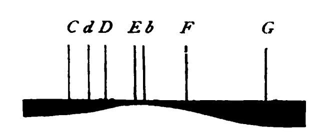
Farben der Gesichtsfelder im Polarisationskolorimeter.

Normallösung: 1 ccm = 0,025 g Kupfersulfat.

Einstellung der		Hieraus sich berechnender Gehalt per Kubikcentimeter in Grammen
Normallösung	zu analysierenden Lösung	
100	51 [1]	0,04902
	49,5	0,05050
	50	0,05000
	49,75	0,05025
	49,5	0,05050
	49,75	0,05025
Mittel	49,9167	0,05009

Wirklicher Gehalt der analysierten Lösung: 1 ccm = 0,05000 g
Gefundener » » » » 1 ccm = 0,05009 g.

Bestimmung von Nickelsulfat.



Absorptionsspektrum des Nickelsulfates.

fleisch-rot	*violett-rot*
violett-rot	*fleisch-rot*

Farben der Gesichtsfelder im Polarisationskolorimeter.

---

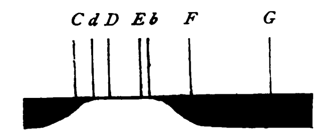
[1] Diese und ein Teil der folgenden Messungen wurden von Herrn Dr. R. MÜLLER ausgeführt.

Normallösung: 1 ccm = 0,025 g Nickelsulfat.

Einstellung der		Hieraus berechneter Gehalt per Kubikcentimeter in Grammen
Normallösung	zu analysierenden Lösung	
100	50,1	0,04990
	49,5	0,05050
	50	0,05000
Mittel	49,867	0,05013

Wirklicher Gehalt der analysierten Lösung: 1 ccm = 0,05000 g
Gefundener » » » » 1 ccm = 0,05013 g.

Bestimmung von Kaliummonochromat.



Absorptionsspektrum des Kaliummonochromates.

gelbrot	*moos-grün*
moos-grün	*gelbrot*

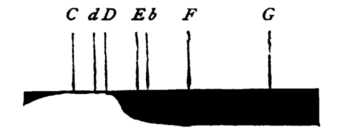
Farben der Gesichtsfelder im Polarisationskolorimeter.

Normallösung: 1 ccm = 0,03750 g $K_2 Cr O_4$.

Eiustellung der		Hieraus berechneter Gehalt per Kubikcentimeter in Grammen
Normallösung	zu analysierenden Lösung	
100	49,5	0,07575
	50,1	0,07485
	49,7	0,07545
Mittel	49,767	0,07535

Wirklicher Gehalt der analysierten Lösung: 1 ccm = 0,07500 g
Gefundener » » » » 1 ccm = 0,07535 g.

Bestimmung von Kaliumdichromat.



Absorptionsspektrum des Kaliumdichromates.

gelb-braun	*ziegel-rot*
ziegel-rot	*gelb-braun*

Farben der Gesichtsfelder im Polarisationskolorimeter.

Normallösung: $1\ ccm = 0{,}05000\ g\ K_2\ Cr_2\ O_7$.

Einstellung der		Hieraus berechneter Gehalt per Kubikcentimeter in Grammen
Normallösung	zu analysierenden Lösung	
100	49,25	0,10152
	50	0,10000
	49,50	0,10101
Mittel	49,583	0,10084

Wirklicher Gehalt der analysierten Lösung: 1 ccm = 0,10000 g
Gefundener » » » » 1 ccm = 0,10084 g.

Die Differenzen zwischen den gefundenen und wirklichen Werten der analysierten Lösungen geben ein Bild von der durchschnittlichen Genauigkeit der Polarisationskolorimetrie, wie sie bei kolorimetrischen Bestimmungen erreicht werden kann von jemand, der noch keine längere Übung in derartigen Bestimmungen hat. Bei häufiger Benutzung des Polarisationskolorimeters lassen sich beträchtlich genauere Resultate erzielen. Bei den angeführten vier Bestimmungen waren die Abweichungen der gefundenen Gehalte von den wirklich vorhandenen, in Prozenten ausgedrückt, wie folgt:

Anzahl der zu den Gehaltsbestimmungen ausgeführten Versuche	Farbe der analysierten Lösung	Wirklicher	Gefundener	Prozentischer Versuchsfehler, ausgedrückt in Hunderteln der in Lösung befindlichen Substanz
		Gehalt in Grammen		
6	blau	0,05000	0,05009	+ 0,18
3	grün	0,05000	0,05013	+ 0,26
3	gelb	0,07500	0,07535	+ 0,47
3	rotgelb	0,10000	0,10084	+ 0,84

Die Frage, warum bei obigen Bestimmungen stets etwas zu viel gefunden wurde, ist zur Zeit noch nicht mit Erfolg diskutierbar, da wohl zum Teil auch eine Dissociation der aufgelösten Körper in verdünnterer Lösung einen Einfluſs auf die Farbe ausübt. (Siehe unten.) Ein durchschnittlicher Versuchsfehler von 0,4—0,5 % des Gesamtwertes ist nicht groſs, wenn man bedenkt, daſs kolorimetrische Bestimmungen in vielen Fällen nur zur Ermittelung von minimalen Mengen gefärbter Substanzen benutzt werden, und daſs, wenn ein Farbstoff selbst z. B. zu 20 % in einer Lösung vorhanden sein sollte, man — bei 0,44 % Abweichung von 20 — eventuell anstatt 20 % : 20,08 % oder 19,92 % finden würde.

Man erreicht also beim Arbeiten mit dem Quarzplatten-Polarisationskolorimeter eine Genauigkeit, wie man sie von einer guten analytischen Methode nur verlangen kann, vorausgesetzt, daſs man bei nicht allzu groſser Uebung mehrere, drei bis fünf, Einstellungen auf gleiche Helligkeit und Farbe ausführt und aus den abgelesenen Werten das Mittel nimmt. Wenn die Konstruktion und die Theorie dieses Apparates auch komplizierter ist, als die der anderen Kolorimeter, so ist das Arbeiten mit demselben ganz das Gleiche wie nach den anderen Methoden, da genau dieselben Operationen — Verändern der Flüssigkeitshöhen — vorzunehmen sind. Die Resultate sind bei

weitem zuverlässiger, als die nach anderen kolorimetrischen Methoden erhaltenen, was der Eine von uns in den letzten Semestern oft Gelegenheit hatte zu beobachten, wenn Praktikanten Gehaltsbestimmungen sowohl nach der gewöhnlichen kolorimetrischen Methode, wie mit dem Polarisationskolorimeter ausführten. Bei gröfserer Übung wird es zur Erreichung guter Resultate kaum erforderlich sein, mehrere Ablesungen vorzunehmen und aus denselben das Mittel zu ziehen; ebenso wird für technische Zwecke eine Bestimmung genügen. Zur Ausführung derselben bedarf man ungefähr zwei Minuten, indem man nach Füllung der Cylinder die konzentriertere Lösung anfangs schnell abfliefsen läfst, bis die Farben der zu vergleichenden Felder fast gleich erscheinen, und dann unter langsamem Abtropfen wiederholt und kurz beobachtet, zwischen jeder Beobachtung das Auge einige Sekunden ausruhen läfst, und dieses fortsetzt, bis Gleichheit erreicht ist. Ist es gleichgiltig, ob die erhaltene Prozentzahl um etwa 0,2 % falsch ist, so begnügt man sich mit dieser Einstellung. Soll eine gröfsere Genauigkeit erreicht werden, so läfst man von der konzentrierten Flüssigkeit wieder zufliefsen, stellt abermals ein, wiederholt dieses nach Bedarf und kann auch, falls erforderlich, in oben beschriebener Weise[1] die Korrektion für die verschiedenen Höhen der Flüssigkeitsschichten vornehmen. Die Ausführung einer derartigen exakteren Bestimmung erfordert eine Zeit von etwa 15 Minuten.

Beispiele für kolorimetrische Analysen.

Dafs die kolorimetrischen Methoden prinzipiell zur Bestimmung eines jeden gefärbten Körpers verwendet

---

[1] Siehe Seite 35 dieses Abschnittes.

werden können, darauf ist schon eingangs dieses Abschnittes verwiesen.

Um einige Beispiele für kolorimetrische Analysen und ihre Genauigkeit zu geben, seien im folgenden einige der häufigsten, bisher ausgeführten Anwendungen der Kolorimetrie in Laboratorien der reinen analytischen, sowie der angewandten und technischen Chemie, sowie mehrere neue Anwendungen der kolorimetrischen Methoden mitgeteilt.

Ammoniakbestimmung im Trinkwasser.

Minimale Mengen von Ammoniak durch Versetzen der ammoniakhaltenden Flüssigkeit mit dem NESSLERschen Reagenz der Färbung nach annähernd quantitativ zu bestimmen, ist oft ausgeführt worden. Derartige Bestimmungen mit einem Mefsapparat exakt durchzuführen, darauf wurde zuerst von C. H. WOLFF hingewiesen, welcher mit seinem Kolorimeter eine Anzahl von Belegversuchen durch Vergleich mit Lösungen bekannten Gehaltes ausführte. Im folgenden sei eine Bestimmung mitgeteilt, da aus derselben ersichtlich ist, welche geringen Mengen von Ammoniak auf kolorimetrischem Wege noch bestimmbar sind.

Cylinder *A* enthielt 50 ccm einer Salmiaklösung, entsprechend 0,065 mg NH_3, dieselbe wurde unter Zusatz von 1 ccm des NESSLERschen Reagenzes bis 100 ccm mit reinem, ammoniakfreien Wasser aufgefüllt. Es enthielten demnach 100000 Teile des im Cylinder enthaltenen Wassers 0,065 T. NH_3, oder 1 ccm Wasser enthielt 0,00000065 g Ammoniak.

Gleichzeitig wurden im Cylinder *B* eine Salmiaklösung, enthaltend 0,10 mg NH_3, unter Zusatz von 1 ccm der NESSLERschen Lösung bis 100 ccm verdünnt, so dafs dieser Cylinder in 1 ccm der Lösung 0,0000010 g Am-

moniak enthielt. Die Beobachtung der Farbenunterschiede im Gesichtsfeld des Kolorimeters wurde nach Verlauf von 15 Minuten vorgenommen, und es mufste zur Erzielung von Farbengleichheit die Flüssigkeit im Cylinder *B* bis auf 65,2 abgelassen werden. Die Konzentration im Cylinder *A* ergiebt sich aus der Proportion:

$$100 : 65{,}2 = 0{,}000001 : x$$

Gefundener Gehalt in Cylinder *A*: 1 ccm = 0,000000652 g NH_3
Wirklicher » » » 1 ccm = 0,000000650 g NH_3.

Auch nach Mitteilungen des Herrn Prof. TH. POLECK sind die Bestimmungen scharf und in kurzer Zeit ausführbar; POLECK teilt mit, dafs sich bei Vergleich von Normallösungen, welche 0,1 mg oder 0,05 mg Ammoniak in 100 ccm enthielten, mit ammoniakhaltigen Destillaten von Trinkwassern noch 2 %, ja sogar 1 % der Lösung, also 0,001, beziehungsweise 0,0005 mg Ammoniak scharf bestimmen liefsen.

Ebenso empfiehlt Prof. FEDOR das exakte kolorimetrische Verfahren zur Ammoniakbestimmung als sehr bequem; auch im „Moniteur du Praticien"[1] ist auf dieses Verfahren zur Bestimmung minimaler Mengen von Ammoniak eingehend hingewiesen.

Bestimmung minimaler Mengen von salpetriger Säure.

Die Bestimmung derselben geschieht nach C. H. WOLFF durch kolorimetrischen Vergleich mit Lösungen von bekanntem Gehalt an salpetriger Säure nach der Methode von TROMMSDORF. Obgleich Fehlerquellen bei Bestimmung nach dieser Methode möglich sind, so gab WOLFF derselben

---

[1] *Journal Mensuel de Chimie et de Physique*, 5, 81.

doch wegen ihrer gröfseren Schärfe und Empfindlichkeit gegenüber derjenigen mit Metadiamidobenzol[1] den Vorzug. Es wollte nämlich nicht gelingen, mit Lösungen von demselben Gehalt mit Metadiamidobenzollösung auch unter genauer Befolgung der von TIEMANN und PREUSS gegebenen Vorschrift für kolorimetrische Bestimmungen brauchbare Farbentöne zu erzielen. Es wurde deshalb der Reaktion von Jodzinkstärke und salpetriger Säure der Vorzug gegeben.

Von einer Lösung, welche in 100000 Teilen 0,04 Teile N_2O_3 enthielt, wurden 50 ccm in Cylinder *A* gegeben und unter Zusatz von 1 ccm verdünnter Schwefelsäure, sowie 3 ccm Jodzinkstärkelösung bis auf 100 ccm aufgefüllt; 1 ccm dieser Lösung enthielt also 0,0000002 g N_2O_3. In den anderen Cylinder wurde zum Vergleich eine Normallösung gebracht, die so bereitet war, dafs 2,5 ccm einer Kaliumnitritlösung, die im Kubikcentimeter 0,01 mg N_2O_3 enthielt, nach Versetzen mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure und 3 ccm Jodzinkstärkelösung auf 100 ccm verdünnt wurde. Diese Vergleichslösung enthielt demnach in 1 ccm 0,00000025 g N_2O_3.

Die Färbung nimmt in beiden Cylindern direkt nach dem Versetzen mit Jodzinkstärkelösung allmählich noch an Intensität zu, wird jedoch bald konstant; um sichere Resultate zu erhalten, lasse man die zu vergleichenden Lösungen eine Stunde lang stehen. So wurde bei oben aufgeführtem Versuch nach Verlauf von einer Stunde gleiche Farbenintensität hergestellt und zwar durch Ablassen der Normallösung auf 80 ccm. Hieraus berechnet WOLFF für die Lösung im Cylinder *A* ein N_2O_3gehalt von 0,0000002 g per Kubikcentimeter, was der Wirklichkeit entsprach.

---

[1] *Zeitschrift für analyt. Chemie,* 17, 369.

Diese Methode eignet sich vor allem zur Bestimmung von salpetriger Säure im Trinkwasser und besitzt nach Mitteilungen von TH. POLECK die gleiche Schärfe wie die kolorimetrische Bestimmung minimaler Mengen von Ammoniak.

Bestimmung geringer Mengen von Chlor.

Handelt es sich um die Bestimmung von wenigen Zehnteln Milligrammen, oder noch geringeren Mengen von Chlor, wie dieses bei Wasseranalysen und anderen mitzuteilenden Untersuchungen vorkommt, so ist eine exakte Bestimmung auf gewichts- oder mafsanalytischem Wege nicht gut möglich. Man kann dann in allen Fällen, in welchen farblose wässerige Lösungen zur Analyse vorliegen, solche geringe Chlormengen auf kolorimetrischem Wege mit ziemlich grofser Genauigkeit bestimmen.

Der eine Cylinder wird mit 2 ccm einer Chlornatriumlösung, die durch Auflösen von 0,2 g in 1 l Wasser bereitet wurde, und dann mit chlorfreiem Wasser bis nahezu auf 100 ccm angefüllt. Unter Zutropfen einer stark verdünnten Silbernitratlösung wird der Cylinder bis zum Teilstrich 100 angefüllt, die Flüssigkeit mit einem dünnen Glasstab umgerührt und der Stab gut abtropfen lassen. In den anderen Cylinder wird die zu untersuchende Flüssigkeit bis fast zum Teilstrich 100 gebracht und mit wenigen Tropfen verdünnter Silbernitratlösung in gleicher Weise bis auf 100 ccm aufgefüllt. Es hat sich in beiden Cylindern die bekannte opalescierende Trübung durch entstandenes Chlorsilber gebildet und nimmt auf den beiden Seiten des Kolorimeters verschieden viel Licht weg. Durch Ablassen der konzentrierten Lösung wird auf gleiche Helligkeit eingestellt; dieses tritt ein, sobald das Licht auf

beiden Seiten gleichviel lichtabsorbierende Molekel Chlorsilber passieren mufs, d. h. sobald in beiden Cylindern trotz verschiedener Flüssigkeitshöhe gleichviel Chlor vorhanden ist. Um hierbei gute Resultate zu erhalten, ist es erforderlich, sämtliches Licht vollständig abzublenden, welches von den Seitenwänden aus in die Cylinder fallen könnte und derartig teilweise durchsichtige Medien wie feinst verteiltes Chlorsilber seitlich durchleuchten würde. Da es wegen der erforderlichen Ablesungen nicht möglich ist, Cylinder aus ganz dunklem Glas zu benutzen, so bedient man sich bei diesen Bestimmungen am besten zweier Cylinder aus schwarzem Papier, die während der Einstellung auf gleiche Helligkeit über die Glasgefäfse geschoben werden.

Diese kolorimetrische Bestimmung eignet sich nach SCHMIDT-ACHERT gut zur Chlorbestimmung im Trinkwasser, wird nach Mitteilungen von ULEX schon in der Praxis zur Chlorbestimmung im Kalisalpeter benutzt, um hiernach die Güte und den Preis des Salpeters mit zu beurteilen.

Eine weitere Verwendung findet obige Methode zur Chlorbestimmung im käuflichen Bromkalium. Wird dieses nämlich für photographische Zwecke verwendet, so ist es vorteilhaft, die Quantität auch minimaler Verunreinigungen durch Chlorkalium zu kennen. Über „kolorimetrische Bestimmung des Chlors im Bromkalium" berichteten ausführlich CARL ROTH, sowie der Eine von uns, auf welche Publikationen[1] hingewiesen sei.

Kolorimetrische Bestimmung der entfärbenden Kraft der Knochenkohle.

Im besonderen für den Zuckertechniker ist es von Interesse, die entfärbende Kraft der käuflichen Knochenkohle

[1] *Photographisches Wochenblatt,* Jahrgang 1880, Nr. 28 und 33.

zu kennen, da sich hiernach der Wert und somit der Preis derselben richtet. Es werden die braunen Zuckermelassen durch Behandeln mit Knochenkohle entfärbt, und je gröfser das Entfärbungsvermögen der Kohle ist, um so weniger bedarf man, um ein bestimmtes Quantum des Zuckerfarbstoffes zu entfernen.

Von K. VIERORDT ist ein sehr sinnreiches Verfahren angegeben, auf spektralanalytischem Wege die entfärbende Kraft der Knochenkohle zu bestimmen. Einfacher und, wie wir glauben, bedeutend genauer ist diese Aufgabe unter Benutzung des oben beschriebenen Polarisationskolorimeters zu lösen.

Die Färbung einer Probemelasse direkt mit derjenigen eines gemessenen Teiles dieser Melasse, der durch eine gewogene Menge Knochenkohle entfärbt wurde, zu vergleichen, führt zu keinen genauen Resultaten, gleichviel ob man den Vergleich in gewöhnlichen Standards oder in den anderen Kolorimetern vornimmt; die Farbe der verdünnten Melasse ist eine derartige Mischfarbe, dafs unser Auge nur eine schlechte Unterscheidungsempfindlichkeit für dieselbe besitzt. Dieser Missstand ist gehoben, sowie man sich des Polarisationskolorimeters mit Quarzplatte bedient; es wurde schon oben bei Beschreibung dieses letzteren Verfahrens darauf hingewiesen, wie in den Gesichtsfeldern stets ganz andere Farben zum Vergleich kommen, wie sie die zu bestimmenden Flüssigkeiten selbst besitzen.

Bestimmt man im Polarisationskolorimeter die Melasse, so kommt im vierteiligen Gesichtsfeld einerseits Ziegelrot mit Ziegelrot, andererseits Grün mit Grün zum Vergleich; es sind diese Farben ganz besonders gut zur Bestimmung geeignet, da schon bei geringer falscher Einstellung sich denselben andere Spektralfarben beimischen, so dafs die

Nuancen der farbigen Gesichtsfelder beträchtlich verändert werden. Zunächst sei das Verfahren zur Bestimmung der entfärbenden Kraft der Knochenkohle mittelst des Polarisationskolorimeters, so wie es sich nach einer Reihe von Versuchen als am praktischsten ergeben hat, an einem Beispiel erläutert.

Von einer dickflüssigen schwarzbraunen Zuckermelasse stellt man durch Verdünnen mit Wasser eine Vergleichslösung oder Probemelasse her, und zwar verdünnt man, bis beim Beobachten mittelst eines kleinen Taschenspekroskops in einer Schichtendicke, wie sie gewöhnliche Reagensgläser besitzen, die Melassenlösung keine starke Lichtabsorption im Grün und Blau des Spektrums mehr zeigt. Es sind dann die roten, gelben, grünen und blauen Lichtstrahlen alle scheinbar ziemlich gleichmäfsig etwas geschwächt und nur im Violett sieht man noch eine etwas stärkere Lichtabsorption. Man erhält eine derartige Lösung, wenn man ungefähr 30 g einer dickflüssigen Melasse von mittelstarker Färbung in 1 l destilliertem Wasser löst; diese Lösung nennen wir die Probemelasse.

200 ccm der Probemelasse werden mit 0,5 g der trockenen zu untersuchenden Kohle in ein Viertelliterkölbchen gebracht, sofort auf ein kochendes Wasserbad gestellt und hier zehn Minuten lang stehen lassen. Während dieser Zeit wird der Inhalt des Kölbchens jede Minute einmal durch 4—5 maliges vorsichtiges Schwanken in Bewegung gebracht, so dafs möglichst alle Teile der Flüssigkeit mit der Kohle in Berührung kommen. Genau nach zehn Minuten wird durch ein doppeltes Filter eines dichten Papieres filtriert und darauf gesehen, dafs im Filtrat keine Spur von feinen Kohlenpartikelchen mehr vorhanden sind, da sonst sofort nochmals

filtriert werden mufs. Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit, die nie ganz entfärbt sein darf, in den einen Cylinder gebracht, während das andere Gefäfs mit der Probemelasse angefüllt wird.

Es wird die Quarzplatte in das Polarisationskolorimeter hineingeschoben, und man sieht, dafs die Flüssigkeit im Cylinder mit Probemelasse abgelassen werden mufs, um gleiche Farbe und Helligkeit in den zu vergleichenden Gesichtsfeldern herzustellen. Bei Untersuchung einer vorliegenden Kohle ergaben sich folgende Werte:

Schichtendicke der mit Kohle behandelten Lösung	Schichtendicke der Probemelasse, nach Einstellen auf gleiche Helligkeit
100	44,0
	43,50
	44,33
	44,2
	43,75
	43,25
Mittel	43,84

Der nach Behandlung von 200 ccm Probemelasse mit 0,5 g Kohle in der Lösung noch zurückgebliebene Farbstoff beträgt 43,84 Prozent des ursprünglich vorhandenen; die untersuchte Kohle hat also unter obigen Bedingungen 56,16 % Farbstoff in sich aufgenommen. In dieser Weise kann man verschiedene Sorten von Knochenkohle in Bezug auf ihre entfärbende Kraft leicht vergleichen, jedoch ist es notwendig, in Bezug auf die Art und Dauer des Digerierens der Kohle mit der Melasse stets genau dieselben Bedingungen einzuhalten, da nur in dieser Weise vergleichbare Werte erhalten werden können.

Versuche mit einer besonders gut entfärbenden Tierkohle zeigten die Abhängigkeit der Entfärbung von der Art der Behandlung der zu reinigenden Lösung mit der Kohle:[1]

200 ccm der oben beschriebenen Probemelasse wurden mit 0,5 g Kohle	Hierbei wurden von dem in der Probemelasse vorhandenen Farbstoff absorbiert
10 Minuten unter wiederholtem Schütteln ohne Erwärmen behandelt	44 Prozent
1 Stunde unter wiederholtem Schütteln ohne Erwärmen behandelt	50 »
10 Minuten unter wiederholtem Schütteln und Erwärmen auf dem Wasserbade behandelt	70 »
1 Stunde unter wiederholtem Schütteln und Erwärmen auf dem Wasserbade behandelt	79 »

Unterbricht man also nach 10 Minuten das Behandeln der Probemelasse mit Kohle in der Wärme (unter den oben angegebenen Gewichtsverhältnissen), so ist fast aller Farbstoff, der überhaupt absorbirbar ist, absorbiert. Geringe Differenzen in der Zeitdauer der Einwirkung werden also keine grofsen Fehlerquellen bilden; trotzdem thut man gut, stets möglichst exakt die gleiche Einwirkungszeit von 10 oder auch 15 Minuten zu wählen. Keinesfalls ist es erforderlich, durch ein- oder mehrstündiges Erhitzen der Melasse mit der zu untersuchenden Kohle die entfärbende Kraft der letzteren vollständig auszunützen und dann erst die kolorimetrische Bestimmung auszuführen.

---

[1] Ähnliche Versuche sind von C. H. Wolff auf spektralanalytischem Wege ausgeführt; auf dieselben wird in einem späteren Abschnitte dieses Buches noch eingehend zurückgekommen.

Schliefslich seien noch einige Versuche mitgeteilt, in welchen untersucht wurde, wie genau die Bestimmung des Entfärbungsvermögens der Knochenkohle mittelst des Polarisationskolorimeters ist. Anstatt die Lösung des Zuckerfarbstoffes in der Probemelasse durch Entfärben mit Kohle zu verdünnen, wurde die Probemelasse direkt mit gemessenen Quantitäten Wasser verdünnt und dann kolorimetrisch die Verdünnung bestimmt.

1. Versuch: **57 ccm** der Probemelasse wurden mit 43 ccm Wasser auf 100 ccm verdünnt:

Einstellung der verdünnten Lösung	Einstellung der Probemelasse, nach Ablassen derselben bis zur Farbengleichheit
100	56,9
100	56,5
100	57,0
Mittel	**56,8**

2. Versuch: **45,6 ccm** der Probemelasse wurden mit 54,4 ccm Wasser auf 100 ccm verdünnt:

Einstellung der verdünnten Lösung	Einstellung der Probemelasse, nach Ablassen derselben bis zur Farbengleichheit
100	46
100	46,1
100	45,8
Mittel	**45,96**

3. Versuch: **36,48 ccm** der Probemelasse wurden mit 63,52 ccm Wasser auf 100 ccm verdünnt:

Einstellung der verdünnten Lösung	Einstellung der Probemelasse, nach Ablassen derselben bis zur Farbengleichheit
100	36,5
100	36,25
100	36,75
Mittel	36,5

Man kann mit dem oben beschriebenen Polarisationskolorimeter demnach die entfärbende Kraft der Knochenkohle mit einer Genauigkeit von ungefähr 0,2 Prozent bestimmen. Wir gingen auf dieses Verfahren genauer ein, weil dasselbe in der Technik weitere Anwendung finden kann und obige Methode, den Wert einer Kohle zu bestimmen, bedeutend leichter ausführbar ist und einen wohlfeileren Apparat erfordert, als das unten beschriebene Verfahren der Wertbestimmung von Knochenkohle auf quantitativ spektralanalytischem Wege.

Bestimmung minimaler Mengen von Kupfer.

Geringe Mengen von Kupfer, wie sie sich zum Beispiel dem Handelschemiker bei Untersuchung von verschiedenen Nahrungsmitteln, wie Konservegemüsen, und in anderen Fällen zur quantitativen Bestimmung bieten können, werden am genauesten auf kolorimetrischem Wege ermittelt. Sind Spuren von Kupfer in organischen Körpern zu bestimmen, so werden dieselben verascht, der Rückstand mit wenigen Tropfen Salpetersäure ausgezogen und die Lösung durch Eindampfen mit wenig Schwefelsäure in Sulfat übergeführt. Dafs man die geringen Mengen Metall dann am schnellsten und doch exakt auf kolorimetrischem Wege bestimmen kann, darauf hat zuerst C. H. Wolff hingewiesen.

Zunächst wurden die Bestimmungen mit einem WOLFF-schen Kolorimeter vorgenommen, für die kolorimetrische Bestimmung des Kupfers die betreffenden Lösungen durch Zusatz von Ammoniak in Kupferoxydammoniak übergeführt und die nötigen Verdünnungen mit einer Mischung von 5 ccm Ammoniak auf 100 ccm Wasser vorgenommen; hierdurch wurde eine Zersetzung des Kupferammonsalzes in basische Verbindungen vermieden.

In den einen Cylinder wurde die zu bestimmende Lösung (dieselbe enthielt in 100 ccm 0,0221 g metallisches Kupfer) gebracht, in das andere Gefäfs 5 ccm $^1/_{10}$ Normalkupfersulfatlösung, welche durch Zusatz von Ammoniak in Kupferoxydammoniak umgewandelt und bis 100 ccm verdünnt wurden. Diese 100 ccm enthielten 0,031586 g Cu und mufsten zur Erzielung von Farbengleichheit im Cylinder bis Teilstrich 70 abgelassen werden. Hieraus berechnet sich für die erste Lösung ein Gehalt von 0,02211 g Kupfer, anstatt 0,02210 g Metall.

In ähnlicher Weise, wie MYLIUS[1] bei Bestimmung minimaler Zinkmengen auf kolorimetrischem Wege verfahren, wurde die empfindliche Reaktion mit Kaliumferrocyanid zur kolorimetrischen Bestimmung minimaler Kupfermengen zu verwenden versucht. Bei der Empfindlichkeit der Reaktion und der charakteristischen Färbung derselben war zu erwarten, dafs es gelingen würde, sehr geringe Kupfermengen quantitativ kolorimetrisch zu bestimmen. C. H. WOLFF[2] hat hierüber eingehende Untersuchungen ausgeführt und vorzügliche Resultate erhalten, wenn die Normallösung, sowie die zu analysierende Flüssigkeit je mit nur wenigen

---

[1] *Korrespondenzblatt d. V. analyt. Chemiker.* 1879, Nr. 3.

[2] *Pharmazeutische Zeitung*, 1879, 595.

Tropfen einer Kaliumferrocyanidlösung bis zur Farbenkonstanz versetzt wurden. Zumeist genügen 2—3 Tropfen einer kalt gesättigten Blutlaugensalzlösung, um alles Kupfer in die Ferrocyanidverbindung überzuführen.

Die Kupferbestimmungen sind noch exakter, wenn man sich anstatt der gewöhnlichen Kolorimeter des Polarisationsinstrumentes mit Quarzplatte bedient; am Eingang dieses Abschnittes mitgeteilte, mit diesem Instrument ausgeführte Kupferbestimmungen zeigen, dafs man hiermit sehr gute Resultate auch schon dann erhält, wenn man das Kupfer direkt als Sulfat in Lösung zur Analyse bringt. Bedient man sich jedoch der intensiver gefärbten Verbindungen, wie der Cupriammonium- oder Ferrocyanidverbindung, so entsprechen einem bestimmten Unterschied in der Schichtendicke noch gröfsere Differenzen in der Helligkeit, und die Kupferbestimmungen sind noch genauer als S. 40 dieses Abschnittes mitgeteilt.

Ermittelung des Gehaltes an metallischem Eisen im Ferrum reductum.

Die Bestimmung des Eisengehaltes im Ferrum reductum nach Vorschrift der Pharmakopoe durch Zersetzen mit Quecksilberchlorid in gegebenen Verhältnissen und nachherige Titration mit Permanganat ist kaum so schnell ausführbar, wie die von C. H. Wolff vorgeschlagene kolorimetrische Bestimmung des Ferrum reductum, die ebenfalls gute Resultate liefert. Das zu bestimmende Präparat wird mit Normalkupferlösung digeriert und nach Ausscheidung der äquivalenten Mengen von Kupfer das unzersetzte Kupfersulfat kolorimetrisch wie oben mitgeteilt bestimmt.

0,1509 g eines käuflichen Ferrum reductum mit 5 ccm Normalkupferlösung digeriert, gaben eine Lösung, die nach Versetzen mit ammoniakhaltigem Wasser (5 Teile

Ammoniak auf 100 Teile Wasser) auf 50 ccm Kupferoxydammoniaklösung verdünnt wurden. Hiervon wurden 8 ccm in den einen Cylinder gebracht und auf 100 ccm verdünnt während auf die andere Seite, wie bei allen Kupferbestimmungen 5 ccm $^1/_{10}$ Normalkupferlösung durch Zusatz von Ammoniak in Kupferoxydammoniaklösung umgewandelt und bis 100 ccm verdünnt wurden. Zur Erzielung von Farbengleichheit mufste die erstere Lösung auf 98 ccm abgelassen werden.

5 ccm $^1/_{10}$ Normalkupferlösung entsprechen 0,0280 g Eisen, also auch 98 ccm der untersuchten Lösung.

$$98 : 0{,}028 = 100 : 0{,}028\,775 \text{ g Eisen.}$$

Diese Kupferlösung resultierte aus 8 ccm der 50 ccm, welche mit dem Ferrum reductum digeriert waren.

$$8 : 0{,}28775 = 50 : 0{,}179\,844 \text{ g Eisen.}$$

Zur Digestion mit den 0,1509 g des zu untersuchenden Präparates waren aber 5 ccm Normalkupferlösung (1 ccm = 0,056 g Fe) verwendet worden, die also 0,280 g Eisen entsprechen.

0,280—0,179 844 = 0,100 156 g Eisen = Metallgehalt des untersuchten Präparates.

0,1508 g Ferrum reductum = 0,100 156 metall. Eisen = 66,30 %.

Von derselben Kupferoxydammoniaklösung, die soeben durch Digestion mit dem Ferrum reductum erhalten war, wurden 10 ccm auf 100 ccm verdünnt und mit der aus 5 ccm $^1/_{10}$ Normalkupferlösung bereiteten Flüssigkeit verglichen. Dieselben mufsten jetzt bis auf 78 ccm abgelassen werden:

$$78 : 0{,}028 = 100 : 0{,}0359$$
$$10 : 0{,}0359 = 50 : 0{,}1795$$
$$0{,}2800 - 0{,}1795 = 0{,}1005$$

0,1509 g Ferrum reductum = 0,1005 g metall. Eisen = 66,26 %.

Wertbestimmung des Indigo.

Es ist an einer späteren Stelle dieses Buches eingehend auf die verschiedenen Wertbestimmungen des Indigos, welche auch auf spektrokolorimetrischem Wege erfolgen kann, verwiesen. Den Wert des Indigos, d. h. den Gehalt an Indigotin, auf gewöhnlichem kolorimetrischem Wege zu bestimmen, ist sicher die bequemste Methode, welche, wie es scheint, zum mindesten gleich scharfe Resulte liefert, wie die bisher im Gebrauch befindlichen.

Nach C. H. WOLFFs Vorschlag werden 0,5 g des auf das feinste zerriebenen und zu bestimmenden Indigos mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure nach der von MOHR in seiner Titriermethode 1862 pag. 172 angegebenen Weise durch Schütteln mit Granaten und Digestion gelöst und die resultierende Lösung zu 1 l verdünnt. In dieser Weise wurde Javaindigo in Lösung gebracht, von dem bekannt war (auf spektralanalytischem Wege bestimmt, siehe unten), dafs er 79,09 % Indigotin enthielt. Diese Lösung wurde aufgehoben und stets als Normallösung benutzt.

Die Wertbestimmung eines Guatemalaindigos wurde ausgeführt, indem 0,5 g desselben in angegebener Weise in 1 l in Lösung gebracht wurden. Dann wurden je 3 ccm dieser Lösung und der Javaindigotinlösung in den beiden Kolorimetercylindern auf 100 ccm aufgefüllt und

zum Vergleich gebracht. Zur Erzielung gleicher Färbung mufste die Normallösung auf 70 ccm abgelassen werden:

$$100 : 70 = 79{,}09\,\% : x\,\%.$$

Der Guatemalaindigo besafs also einen Gehalt von 55,36 % Indigotin.

Wegen der starken Färbung der Indigolösungen mufs man sich ziemlich grofser Verdünnung bedienen und kann deshalb nur dann gute Resultate erwarten, wenn die Einstellungen mit dem Kolorimeter wirklich exakt sind. Es wird sich deshalb für die Indigobestimmungen besonders empfehlen, mit dem Polarisationskolorimeter (mit Quarzplatte) zu arbeiten, da hier die Messungen am genauesten sind.

Da ferner die Färbung der verschiedenen Indigosorten eine sehr verschiedene ist, so kann man die Bestimmung aller Sorten durch Vergleichung mit einer Normalindigotinlösung schwerlich vornehmen. Es ist zum Beispiel nicht gut möglich, Bengalindigo durch kolorimetrischen Vergleich mit Javaindigo direkt zu bestimmen.

Man stellt sich deshalb, zumal wenn Wertbestimmungen von Indigo in einem Laboratorium häufig vorgenommen werden sollen, am besten vier bis fünf Normallösungen verschiedener Sorten, etwa von Java-, Bengal-, Guatemala-, Madras-, Manillaindigo her, nachdem diese Indigosorten zuvor sorgfältigst auf dem umständlichen Wege der Oxydationsmethode bestimmt sind. So hat man jederzeit eine Indigonormallösung von entsprechender Färbung zur Hand und kann in kurzer Zeit eine Wertbestimmung von Indigo ausführen.

Bestimmung der Salicylsäure in Verbandwatten, Nahrungsmitteln u. s. w.

Ein gewogenes Quantum der Verbandwatte wird nach Vorschlag von F. Wibel und C. H. Wolff unter Zusatz

von etwas Chlorammonium mit heifsem Wasser wiederholt extrahiert und die vereinigten Auszüge auf 100 ccm aufgefüllt; zum Vergleich dient eine Normalsalicylsäurelösung, die 0,1 g Säure im Liter enthält.

In den einen Cylinder werden 10 ccm der Normallösung, sowie 2 ccm Chlorammonlösung, in den anderen 10 ccm der zu bestimmenden Lösung gebracht. Zu beiden Flüssigkeiten werden einige Tropfen sehr verdünnter neutraler Eisenchloridlösung hinzugefügt und beide Cylinder auf 100 ccm aufgefüllt. Im Cylinder mit Normallösung sind demnach 0,001 g Salicylsäure vorhanden.

Bei einem Versuch mufsten zum Beispiel, als 0,36 g einer Verbandwatte extrahiert waren und der Extrakt in angegebener Weise mit der Normallösung zum Vergleich kam, die letztere von 100 bis auf Teilstrich 93 abgelassen werden, um in den Gesichtsfeldern gleiche Farbe und Helligkeit herzustellen.

$$100 : 93 = 0{,}001 : x$$
$$x = 0{,}00093.$$

Da vom ganzen Extrakt der zu untersuchenden Watte, welcher 100 ccm betrug, nur 10 ccm zur Bestimmung verwendet waren, so enthielten die 0,36 g Verbandwatte 0,0093 g oder 2,58 % Salicylsäure. Hätte beispielsweise die konzentriertere Lösung nicht bis auf 93, sondern auf 94 ccm abgelassen werden müssen, so hätte sich entsprechend der obigen Berechnung ein Salicylsäuregehalt von 2,61 % ergeben. Ein Fehler von 1 ccm in der Einstellung bewirkt in diesem Fall also eine Differenz von nur 0,03 % im Endresultat.

Die Bestimmung geringer Mengen von Salicylsäure in Nahrungsmitteln kann in analoger Weise auf

kolorimetrischem Wege ausgeführt werden. Um einen häufig in der angewandten analytischen Praxis vorkommenden Fall anzuführen, kann ein Salicylsäuregehalt im Bier in der Weise bestimmt werden,[1] dafs 100 ccm Bier mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) angesäuert und dann mit dem annähernd gleichen Volumen eines Gemisches von Äther und Petroläther in einem geräumigen Scheidetrichter ausgeschüttelt werden. Die ätherische Schicht wird von der wässerigen getrennt, letztere nochmals ausgeäthert, beide ätherischen Auszüge vereinigt, filtriert und der Äther bis auf wenige Kubikcentimeter abdestilliert.

In den noch heifsen Kolben bringt man 3—4 ccm Wasser, schwenkt um, fügt unter Umschütteln einige Tropfen Eisenchloridlösung hinzu, filtriert durch ein angefeuchtetes Filter, wäscht gut aus und verdünnt auf ein bestimmtes Volumen. Besitzt die Flüssigkeit die bekannte violette Färbung, so ist Salicylsäure zugegeben, und man kann dieselbe in dieser Flüssigkeit leicht und schnell durch Vergleich mit $^1/_{10}$ Normalsalicylsäure, wie oben beschrieben, kolorimetrisch bestimmen.

Obige Beispiele für kolorimetrische Analysen sollen zeigen, wie die Kolorimetrie in den verschiedensten Zweigen der analytischen Chemie, sowie in der Technik Anwendung finden und Nutzen bringen kann. Wenn in obiger Mitteilung auch nur einige bestimmte Fälle der Kolorimetrie eingehender erörtert sind, so finden diese Methoden doch jetzt schon in wissenschaftlichen Laboratorien wie in der Technik auch bei anderen Bestimmungen entsprechende

[1] FR. BÖCKMANN, *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*, 2, 740.

Anwendung. So bedient man sich der Kolorimetrie bei Farbebestimmung von Gärungsprodukten im Brauereibetrieb, zur Bestimmung von Zuckerfarben, zur Ammoniakbestimmung im Albuminoidammon, zur Wasserbestimmung im Alkohol, zur Bestimmung des Mangangehaltes im Chlorkalk, zur Ermittelung minimaler Mengen von Zink nach MYLIUS, zur Bestimmung der Salpetersäure mittelst einer Lösung von Diphenylamin in Schwefelsäure, besonders wenn es sich um die Bestimmung von geringen Mengen Salpetersäure, z. B. in Ackererde oder Drainagewassern handelt. Ein sehr wertvolles Hilfsmittel in der Analyse ist die Kolorimetrie schliefslich bei der Untersuchung künstlicher wie natürlicher Farben, wie zum Beispiel bei der Wertbestimmung von Cochenille, von Farbhölzern, von Anilinfarbstoffen, sowie bei der Gehaltbestimmung von technischen Farbstofflösungen.



II. Spektrokolorimetrie.

1. Einleitung.

Eine grofse Reihe von analytischen Bestimmungen der verschiedensten Art kann nach den Methoden des ersten Abschnittes, auf gewöhnlichem kolorimetrischen Wege, mit vollständig genügender Genauigkeit ausgeführt werden. Wie aus dem Folgenden ersichtlich ist, bleibt jedoch bei der Bestimmung gefärbter Körper eine ziemliche Anzahl von Fällen übrig, in denen diese Methoden nur annähernd genaue Resultate zu liefern im stande sind, und schliefslich kann man eine gröfsere Anzahl von Aufgaben auf gewöhnlichem kolorimetrischen Wege überhaupt nicht lösen.

Die Bearbeitung derselben wird jedoch möglich, wenn man nicht die gesamte, durch eine Flüssigkeit fallende Lichtmenge zur Untersuchung benutzt, sondern nur einen homogenen Teil derselben, indem man durch ein Spektroskop das Licht in seine einzelnen Komponenten zerlegt. Auf diesem Wege ist es möglich, Körper in Gemischen zu bestimmen und zwar durch Feststellung der Lage ihrer Absorptionsstreifen qualitativ, durch Messung der Lichtstärke in den Regionen der Lichtabsorption auch quantitativ. Soll z. B. die Menge von Fuchsinverbindungen in Weinen bestimmt werden, so ist solches mit dem einfachen Kolorimeter schlechterdings unausführbar, weil die Färbung z. B. des wiederholt verwendeten fuchsin-

sulfosauren Natrons sehr ähnlich ist mancher natürlichen Rotweinfärbung, und deshalb dieser Körper auf gewöhnlichem kolorimetrischen Wege nicht sicher erkannt, beziehungsweise quantitativ bestimmt werden kann. Zerlegt man aber das durch den Wein gegangene Licht in ein Spektrum, so treten die das Fuchsin kennzeichnenden Absorptionsstreifen auf, und es kann durch Bestimmung der Lichtstärke, etwa im Hauptstreifen, unter geeigneten Versuchsbedingungen auch die Menge des vorhandenen Fuchsinsalzes bestimmt werden. Ähnliche Beispiele lassen sich noch manche anführen.

Aufserdem giebt es eine Reihe anderer Fälle, in denen das spektrokolorimetrische Verfahren vor der gewöhnlichen Kolorimetrie Vorteile gewährt. So bereitet die Messung von Intensitäten des Lichtes, welches durch mifsfarbige Lösungen fällt, gar häufig Schwierigkeiten; das Auge ist z. B. nicht im stande, mit gröfserer Genauigkeit zwei violette Mischfarben in Bezug auf ihre Helligkeit miteinander zu vergleichen. Benutzt man aber bei der Untersuchung einer derartigen Flüssigkeit das Absorptionsspektrum derselben, so wird man viel leichter und genauer die Messungen ausführen können, weil man in diesem Falle im stande ist, sich eine andere Farbe auszuwählen, für welche das Auge eine gröfsere Empfindlichkeit besitzt.

Um dieses zu erreichen, sind entweder zu Spektrophotometern umgewandelte Spektralapparate benutzt worden oder gewöhnliche Kolorimeter, aus welchen durch geringe Abänderungen in der Konstruktion Spektrokolorimeter gemacht wurden, und die somit dann auch den Zwecken der quantitativen Spektralanalyse dienstbar waren.

Um die Prinzipien dieser Methoden vollständig klarlegen zu können, ist es notwendig, zunächst einen Blick

in die Vergangenheit zu werfen; in dieser Weise sieht man am besten, wie sich die bis jetzt gebräuchlichen Methoden der quantitativen Absorptionsspektralanalyse entwickelt haben.

---

2. Geschichte der Methoden der quantitativen Absorptionsspektralanalyse.

Die einfache Beobachtung der Absorptionsspektren gefärbter Lösungen zeigt, dafs die Helligkeit in den Spektren um so geringer ist, je dicker die vom Lichte durchstrahlte Schicht oder je stärker die Konzentration der Lösung ist. Es liegt demgemäfs sehr nahe, einen Zusammenhang zwischen der Konzentration einer Lösung und der Helligkeit ihres Absorptionsspektrums zu suchen, sowie von der letzteren auf die erstere zu schliefsen. Durch Versuche an Salzlösungen verschiedener Konzentration zeigte schon BEER,[1] dafs die Helligkeit des durch Lösungen gegangenen Lichtes von der Dicke der durchstrahlten Schicht abhängig sei und dem LAMBERTschen Gesetze (S. 76) folge.

BUNSEN und ROSCOE[2] präcisierten dann durch Versuche mit gewöhnlicher roter Tinte das Absorptionsgesetz dahin, dafs das Licht bei seinem Durchgange durch jede neue Schicht immer den gleich grofsen Teil seiner Helligkeit verliert. Sie wiesen nach, dafs der Lichtverlust proportional zur Stärke des auffallenden Lichtes ist, sowie ferner, dafs die Konzentration einer Lösung dieselbe Wir-

---

[1] *Pogg. Ann.* 86, 78 (1852). — [2] *Pogg. Ann.* 101, 248 (1857).

kung habe, wie die Dicke der durchstrahlten Schicht. Hiernach zeigt der Koëffizient der Lichtschwächung denselben Wert bei doppelter Dicke der absorbierenden Flüssigkeitsschicht von einfacher Konzentration, wie bei einfacher Dicke dieser Schicht, aber doppelter Konzentration der Flüssigkeit. Selbstverständlich gilt diese Folgerung nur unter der Voraussetzung homogenen Lichtes. Im folgenden wird noch eingehend auf diese Gesetze und ihre Verwertung zur quantitativen Spektralanalyse zurückgekommen.

O. HAGEN[1] fand das von BUNSEN und ROSCOE für Lösungen festgestellte Gesetz auch für verschieden dicke Schichten von Krystallen bestätigt, ZÖLLNER[2] überzeugte sich von demselben durch Absorptionsmessungen an dunkelgrauen, aber durchwegs klaren Mischungen verschiedener Salzlösungen. Bei Gelegenheit umfangreicher Untersuchungen über die verschiedenen Arten der Absorptionsspektren und Klassifikation derselben wies F. MELDE[3] ebenfalls die Richtigkeit des angeführten Gesetzes nach, und GLAN[4] wiederholte die Versuche von BEER mit demselben Erfolge.

Die erste wirkliche Verwertung der durch die genannten Untersuchungen gewonnenen Kenntnis über das Verhältnis der Lichtabsorption zur Menge des lichtabsorbierenden Farbstoffes fand wohl in den Hämoglobinbestimmungen des Blutes durch HOPPE-SEYLER[5] statt. Seine Methode war eigentlich eine mehr rein kolorimetrische, weniger spektrokolorimetrische und bestand darin, dafs in einem Glase das zu untersuchende Blut so lange mit Wasser verdünnt wurde, bis seine Farbe mit einer Hämo-

---

[1] *Pogg. Ann.* 106, 331 (1859). — [2] *Pogg. Ann.* 109, 254 (1860).
[3] *Pogg. Ann.* 141, 68 (1870).
[4] *Ann. d. Chem. u. Pharm.* 114, 192 (1866). — [5] *Liebigs Ann.* 140 (1866).

globinlösung von bekanntem Gehalt, die sich in einem gleichen Glase befindet, übereinstimmt.

Kurze Zeit darauf führte PREYER[1] ebenfalls Hämoglobinbestimmungen, jedoch schon in spektrokolorimetrischer Weise aus, indem er direkt den Spektralapparat zu diesen Versuchen verwendete und seine spektroskopischen Gehaltsbestimmungen von Blutlösungen an Hämoglobin darauf gründete, dafs bei bestimmter Konzentration überhaupt kein Licht durch eine Lösung hindurchgelassen wird, dagegen bei etwas geringerer Konzentration eine ganz bestimmte Farbe im Spektrum zuerst eben sichtbar wird und hierauf, in gewisser Reihenfolge, andere Farben erscheinen. PREYER wendete diese Methode zur quantitativen Bestimmung des Blutfarbstoffes an. Er stellte vor dem Spalte eines Spektralapparates eine Glaswanne mit der sehr konzentrierten Blutlösung auf, in einiger Entfernung davon eine Petroleumlampe und verdünnte die Lösung so weit, bis im Spektrum die erste Spur von Grün auftrat. Nachdem einmal bestimmt war, bei welcher Verdünnung dieses stattfindet, konnte die bei einer Lösung von unbekannter Konzentration nötige Verdünnung als Anhalt für die Höhe des Farbstoffgehaltes dienen.

Damit diese Methode zuverlässige Resultate ergebe, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein: der Spalt des Spektralapparates mufs immer dieselbe Weite haben, die Dicke der durchstrahlten Schicht, ferner die Entfernung der Petroleumlampe vom Spalte, sowie die Intensität der Lichtquelle müssen stets dieselben sein. Diese Anforderungen sind ziemlich leicht zu erfüllen. Es mufs vor allem die Helligkeit der Petroleumlampe unveränderlich bleiben

[1] *Handb. d. physiol.-chem. Analyse*, 3. Aufl. S. 336.

und die Art des Grüns, die Stelle im Spektrum, welche man beobachtet, dieselbe sein. Wenn aber dieses alles erfüllt ist, so liegt ein Haupthindernis in der Anwendung dieser Methode darin, dafs das Auge entscheiden soll, wann es dieses bestimmte Grün eben anfängt wahrzunehmen; dazu wird es bei verschiedenen Zuständen des Auges verschieden starker Reize bedürfen, so dafs diese Methode nur zur Erlangung annähernder Werte geeignet ist.

Eine zweite Methode der quantitativen Spektralanalyse gründet sich darauf, dafs bei zunehmender Verdünnung einer Farbstofflösung die Breite der spektralen Absorptionsbänder eine geringere wird; diese Methode ist von J. MÜLLER, VALENTIN, HOPPE-SEYLER und HÄRLIN bei Bestimmung des Gehaltes verschiedener Farbstofflösungen benutzt worden. Jetzt ist man vollständig von derartigen Bestimmungen durch Ermittelung der Streifengrenzen abgekommen, da diese in den meisten Fällen nicht genau bestimmbar sind; man benutzt auch zur qualitativen Charakterisierung von Absorptionsbändern nicht mehr die Lage ihrer Grenzen, sondern die Lage der Absorptionsmaxima in diesen Streifen.[1]

BAHR und BUNSEN[2] fernerhin ordneten ihre Versuche, mittelst des Spektralapparates die Konzentration von farbigen Lösungen zu erkennen, so an, dafs sie gleichzeitig mit der zu untersuchenden Lösung, unter Zuhilfenahme eines Vergleichsprismas, eine Normallösung von bekannter Beschaffenheit beobachteten. Sie benutzten bei der Bestimmung einer Didymlösung ein Absorptionsband derselben.

SORBY wendete eine ähnliche Methode zur Erkennung des Alters der Weine an; die Stärke der Färbung z. B.

[1] S. GERHARD KRÜSS, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 2, 313 (1888).

[2] *Ann. Chem. Pharm.* 137, 30 (1866).

des Portweines nimmt nach dessen Untersuchung, hauptsächlich in den ersten Jahren, sehr schnell ab. Er füllte eine Röhre von genau 1 Zoll Länge mit der Normalweinlösung, eine zweite graduierte Röhre mit dem zu untersuchenden Wein. Beide Röhren stellte er nebeneinander auf und beobachtete die Absorptionsspektren durch ein senkrecht gestelltes Spektroskop. Er liefs dann von dem zu untersuchenden Wein so lange mittelst einer Pipette in die graduierte Röhre fliefsen, bis die Helligkeit in den beiden Spektren „im Gelb und im gelben Ende das Grün" die gleiche war. HENNIG[1] ordnete diesen Versuch so an, dafs das durch die eine der Lösungen gegangene Licht mittelst eines Vergleichsprismas in das Spektroskop reflektiert wurde.

Durch K. VIERORDT erst wurde die quantitative Spektralanalyse auf sichere Grundlagen gestellt, indem derselbe wirkliche Messungen der Helligkeit der Absorptionsspektren durchführte.

Es soll an dieser Stelle jedoch nicht unerwähnt bleiben, dafs es FRAUNHOFER[2] war, welcher zuerst überhaupt Helligkeitsmessungen im Spektrum vornahm. Das von einem Prisma erzeugte Spektrum des Sonnenlichtes wurde von ihm mit einem Fernrohre beobachtet. Das halbe Gesichtsfeld desselben war durch einen unter 45 Grad gegen die optische Achse geneigten Spiegel verdeckt, welcher das Licht einer kleinen Öllampe reflektierte. Diese Vergleichsflamme wurde dann in solche Entfernung gebracht, dafs die Helligkeit des untersuchten Spektralbezirkes gleich derjenigen der Ölflamme zu sein schien. Bezeichnet man

---

[1] *Pogg. Ann.* 149, 349 (1873).

[2] *Gilb. Ann.* 56, 297 (1817); *Denkschr. d. Münch. Akad.* 1814.

die gröfste Lichtstärke des Spektrums zwischen den FRAUNHOFERschen Linien D und E mit Eins, so erhielt FRAUNHOFER für die Hauptlinien folgende Zahlen:

B	C	D	E	F	G	H
0,032	0,094	0,64	0,48	0,17	0,031	0,0056

Diese Methode kann nur eine geringe Genauigkeit haben, weil die Helligkeit sämtlicher Farben immer mit derjenigen der gelbgefärbten Öllampe vorgenommen wurde und ein exakter Vergleich der Helligkeit zweier verschiedener Farben unmöglich ist, also nur mit sehr geringer Sicherheit ausgeführt werden kann.

Einen anderen Weg schlug VIERORDT[1] und nach ihm DRAPER[2] ein.

Er ersetzte die Skala an dem Skalarohre seines Spektralapparates durch einen horizontalen Spalt, der durch Lampenlicht beleuchtet wurde. Über das Spektrum legte sich — durch Reflexion des Bildes dieses Spaltes an der letzten Prismenfläche — ein weifser Streifen, während oberhalb und unterhalb das Spektrum rein sichtbar blieb. Die Hilfslichtquelle wurde dann so weit geschwächt, bis eine Zumischung von weifsem Licht zu der betreffenden Spektralfarbe nicht mehr erkannt werden konnte und die Helligkeit, mit welcher die Spalte dann beleuchtet war, als Mafs für die Intensität der Spektralfarbe angenommen.

VIERRODTs Resultate:

B	C	D	E	F	G	H
0,022	0,128	0,78	0,37	0,128	0,008	0,007

zeigen eine ziemliche Übereinstimmung mit denjenigen FRAUNHOFERS.

Diese selbige Methode ist natürlich auch direkt an-

[1] *Pogg. Ann.* 137, 200 (1869). — [2] *Phil. Mag.* (5) 8, 75 (1879).

wendbar zur Bestimmung der Helligkeit im Absorptionsspektrum irgend einer gefärbten Lösung; wenn dann weiter der Zusammenhang zwischen der Konzentration der Lösung und der Helligkeit im Spektrum bekannt ist, so bietet diese Methode ein Mittel zur quantitativen Analyse. VIERORDT deutete diese Möglichkeit auch selbst an, bildete aber ein derartiges Verfahren nicht weiter aus, weil er einen Weg fand, der weit bequemer, schneller und viel sicherer zu genauen Ergebnissen führen mufste, indem derselbe erlaubte, die durch eine Lösung hervorgerufene Lichtschwächung direkt mit der ursprünglichen Helligkeit der ungeschwächten Strahlen derselben Lichtquelle zu vergleichen.[1]

Das genial einfache Mittel, welches VIERORDT anwandte, um zu diesem Zwecke zwei Spektren unmittelbar aneinander grenzend erzeugen und in beiden die Lichtstärke mefsbar verändern zu können, besteht in dem nach ihm benannten Doppelspalt.

Es sei hier noch eingeschaltet, dafs schon GOVI[2] vor VIERORDT ein einfaches Spektrophotometer angab; bei demselben waren vor dem Spalt des Spektralapparates zwei Vergleichsprismen übereinander angeordnet, um Licht von den beiden Lichtquellen zu erhalten. Die beiden Spektren fielen dann auf eine halbdurchsichtige Amidamplatte und durch einen schmalen Spalt wurde ein Spektralbezirk aus dem Gesichtsfeld zur Messung herausgeschnitten. Gleiche Helligkeit wurde dann durch Regulierung des Abstandes der Lichtquellen hergestellt.

---

[1] *Pogg. Ann.* 140, 172 (1870) und: *Die Anwendung des Spektralapparates zur Photometrie der Absorptionsspektra und zur quantitativen Analyse.* Tübingen 1873.

[2] *C. R.* 50, 156 (1860).

Bevor auf die weitere Entwickelung der Methoden der quantitativen Spektralanalyse eingegangen wird, ist es notwendig, den mathematischen Zusammenhang zwischen der von einer Lösung ausgeübten Absorption und ihrer Konzentration festzustellen, welcher die Grundlage der Berechnung der Konzentration aus der gemessenen Lichtstärke bildet. Dieser Zusammenhang ist ein überaus einfacher.

LAMBERT entwickelte bereits an dem Beispiele diaphaner Gläser folgendes Gesetz:

Es möge Licht von der Intensität I bei dem Durchgange durch die Schicht einer Substanz von der Dicke 1 heruntergebracht werden auf die Intensität $I.\frac{1}{n}$. Durchläuft dieses Licht eine zweite ebenso dicke Schicht derselben Substanz, so wird das Licht in demselben Verhältnisse geschwächt; nach dem Durchgang durch diese zweite Schicht wird seine Helligkeit demgemäfs: $I.\frac{1}{n}.\frac{1}{n} = \frac{I}{n^2}$ sein. Fährt man in dieser Betrachtungsweise fort, so folgt, dafs die Helligkeit nach dem Durchgange durch m solcher Schichten, oder, was dasselbe ist, bei $m$facher Dicke der Schicht, sein wird

$$I' = \frac{I}{n^m} \qquad (1)$$

BEER[1] hat durch Versuche gezeigt, dafs auch bei Lösungen die Helligkeit in der geschilderten Weise von der Dicke der Schicht abhängt, also ebenfalls dem LAMBERTschen Gesetze folgt.

Ebenso wie von der Dicke der Schicht hängt die Stärke der Absorption aber auch von ihrer Konzentration ab. Der Absorptionskoëffizient mufs dieselbe Gröfse haben

[1] *Pogg. Ann.* 86, 78 (1852).

bei zwei Lösungen, welche sich dadurch unterscheiden, dafs bei einer derselben die Konzentration die doppelte, die Dicke aber nur die halbe ist, wie bei der anderen. Wenn nämlich die Absorption bewirkt wird durch die Anwesenheit absorbierender Molekel, so kann man sich die Schicht zerlegt denken in x Schichten einzelner Molekel und es findet dann die Absorption xmal in demselben Verhältnisse statt, wie in einer solchen Schicht einzelner Molekel. Die Wirkung ist also ganz dieselbe, ob man eine Lösung bestimmter Konzentration in einer Dicke x beobachtet, oder eine solche mit xmal so grofser Konzentration in einer Dicke 1. Diese Folgerung wurde von VIERORDT durch eine sehr grofse Anzahl von Versuchen praktisch bestätigt gefunden.

Diese einfache Beziehung kann aber nur bei Voraussetzung homogenen Lichtes stattfinden. Bei gemischtem Lichte werden von einer farbigen Flüssigkeit die einzelnen Farben in sehr verschiedenem Grade geschwächt, so dafs die verhältnismäfsige Schwächung, welche das gesamte gemischte Licht erleidet, durch die einzelnen Schichten einer Flüssigkeit keineswegs konstant bleibt, wenn solches auch für die Schwächung der Einzelfarben der Fall ist. (VIERORDT.)

Um die Berechnung der Konzentration aus der Absorption zu vereinfachen, führten BUNSEN und ROSCOE[1] bei ihren photochemischen Versuchen an Gasen den Begriff des Extinktionskoëffizienten ein. Sie definierten denselben als den reciproken Wert derjenigen Schichtendicke, welche eine Substanz haben mufs, um das durch dieselbe fallende Licht bis auf $^1/_{10}$ der

[1] *Pogg. Ann.* 101, 238 (1857).

Intensität des auffallenden Lichtes durch Absorption abschwächen zu können.

Nach Gleichung 1 ist

$$I' = \frac{I}{n^m}$$

oder, wenn man die ursprüngliche Lichtstärke I gleich der Einheit setzt

$$I' = \frac{1}{n^m}$$

also

$$\lg n = -\frac{\lg I'}{m} \tag{2}$$

Setzt man, um den Extinktionskoëffizienten e in die Rechnung einzuführen, in dieser Gleichung 2)

$$m = \frac{1}{e}; \qquad I' = \tfrac{1}{10},$$

so ist

$$\lg n = e$$

$$e = -\frac{\lg I'}{m} \tag{3}$$

und, wenn man übereinkommt, stets mit Schichten von der Dicke 1 (z. B. 1 cm) zu arbeiten, so ist

$$e = -\lg I' \tag{4}$$

d. h. der Extinktionskoëffizient ist gleich dem negativen Logarithmus der übrigbleibenden Helligkeit.

Da nun nach den bisherigen Ausführungen die Dicke, welche eine Lösung haben mufs, um die Lichtstärke auf $^1/_{10}$ herunter zu bringen, um so kleiner sein mufs, je stärker die Konzentration c der Lösung ist, und da der Extinktionskoëffizient als reciproker Wert dieser Dicke definiert wurde, so ist der Extinktionskoëffizient um so gröfser, je stärker die Konzentration ist; oder der Extinktionskoëffizient e

und die Konzentration c sind einander proportional. Es besteht demgemäfs die Gleichung

$$c : e = c' : e',$$

in welcher c, e und c', e' Konzentration und Extinktionskoëffizient zweier Lösungen derselben Substanz sind; oder

$$\frac{c}{e} = \frac{c'}{e'} = A \qquad (5)$$

d.h. das Verhältnis der Konzentration zum Extinktionskoëffizienten ist eine Konstante A. VIERORDT nennt dieses Verhältnis das Absorptionsverhältnis. Auf die Bestimmung desselben läuft die ganze quantitative Spektralanalyse hinaus. Wenn man von einer Lösung mit bekannter Konzentration c optisch e bestimmt, so hat man A für die betreffende Substanz in Bezug auf die benutzte Spektralregion gefunden und kann bei einer Lösung von unbekannter Konzentration c' durch optische Bestimmung von e' die Gröfse c' berechnen aus der Gleichung

$$c' = A \,.\, e' \qquad (6)$$

e und e' werden nach Gleichung 4) gefunden durch Bestimmung von I' und diese Gröfse, die übrigbleibende Lichtstärke, ermittelt man nach einer der im folgenden beschriebenen Methoden.

---

3. Die Doppelspaltmethode.

Die von VIERORDT angegebenen Vorrichtungen zur Spektrokolorimetrie können mit Leichtigkeit an jedem Spektralapparat angebracht werden. Die wesentlichste dieser Vorrichtungen ist der Doppelspalt.

An die Stelle des gewöhnlichen Spaltes des Spektralapparates tritt folgende Vorrichtung, welche auf der Grundplatte *a b c d* angebracht ist. Die eine Schneide *e* dieses Doppelspaltes ist fest, die andere aber in eine obere und eine untere Hälfte, *f* und *g*, geteilt; jeder derselben kann mittelst einer Mikrometerschraube *h* und *h'* eine genau mefsbare Weite gegeben werden.[1] Diesen beiden Spalt-

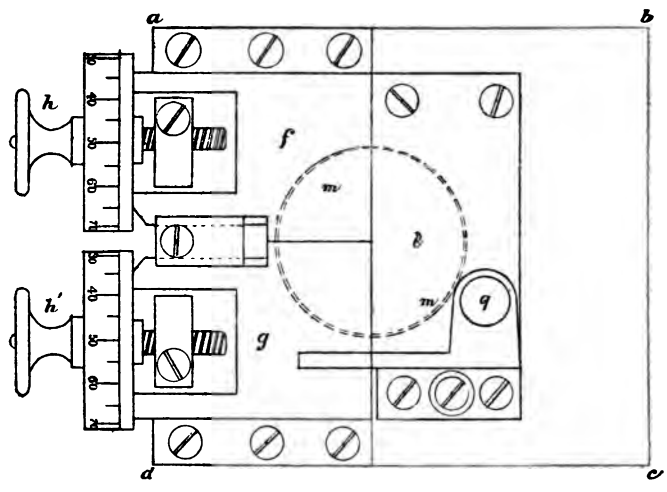


Fig. 10.

hälften entsprechen im Beobachtungsfernrohre des Spektralapparates zwei übereinander liegende und scharf aneinander grenzende Spektren, welche gleich lichtstark sind, sobald beide Hälften des Spaltes dieselbe Breite besitzen. Letztere theoretisch unbestreitbare Annahme wurde von VIERORDT durch eine sehr grofse Anzahl von Versuchen auch praktisch als vollständig zutreffend erwiesen.

[1] Zu diesem Zwecke sind an den Schrauben Mefstrommeln angebracht, welche in 100 Teile geteilt sind, so dafs eine Umdrehung von 0 bis 100 einer Schraubenumdrehung entspricht.

Vor diesem Doppelspalt wird ein Trog mit planparallelen Glaswänden aufgestellt, welcher zur Hälfte mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt ist, und zwar derart, dafs die obere Grenze der Flüssigkeit sich genau in gleicher Höhe mit der Trennungslinie der beiden Spalthälften befindet. Dann wird also die untere Hälfte durch die Lösung, deren Absorption man messen will, verdeckt. Stellt man nun vor dem Apparate eine Lichtquelle auf, am besten eine Petroleumlampe, so treten durch die obere Spalthälfte die Strahlen dieser Lichtquelle ungeschwächt in den Apparat, während sie in der vor der unteren Hälfte befindlichen Flüssigkeit eine Schwächung erfahren. Hatten zu Anfang des Versuches beide Spalthälften die gleiche Weite, so dafs ohne die davor stehende Flüssigkeit die beiden Spektren gleiche Helligkeit besafsen, so wird nun das der unteren Spalthälfte entsprechende Spektrum dunkler sein, als das andere und, um es auf gleiche Helligkeit zu bringen, mufs der unteren Spalthälfte eine entsprechend gröfsere Weite gegeben, oder die obere Spalthälfte verengt werden.

Will man auf diese Weise den Extinktionskoëffizient einer Lösung bestimmen, so wählt man ein planparalleles Gefäfs mit einer inneren Weite von genau 1 cm, da nach den Ableitungen im voraufgehenden Abschnitt die Schichtendicke $m = 1$ sein soll. Ferner giebt man, da die Intensität des auffallenden Lichtes $I = 1$ angenommen wurde, zunächst beiden Spalthälften die Weiten = 1, d. h. 1 Schraubenumdrehung, oder 100 Trommelteile. Mufs man dann nach dem Vorstellen der Flüssigkeit vor die untere Spalthälfte den oberen Spalt von 100 z. B. bis auf Trommelteil 30 zudrehen, um gleiche Helligkeit in den beiden Hälften des Gesichtsfeldes herzustellen, so weifs man, dafs die untersuchte Lösung nur 30 Prozent des auffallenden Lichtes

hindurchläfst, oder dafs die übrigbleibende Lichtstärke I' in diesem Falle gleich 0,30 ist.

Man liest den Wert I' also direkt an der Mefstrommel derjenigen Spalthälfte, welche man zur Herstellung gleicher Helligkeiten verengen mufs, ab. Da der Extinktionskoëffizient $e = -\log I'$ ist, so entnimmt man den negativen Logarithmus des an der Mefstrommel abgelesenen Wertes entweder einer Logarithmentafel oder bequemer den Tabellen, welche zu diesem Zwecke VIERORDT seinem Werke beigefügt hat, und welche auch im Anhange dieser Schrift zu finden sind.

Bei den Bestimmungen nach obiger Versuchsanordnung macht sich jedoch vor allem ein störender Umstand geltend. Derselbe wird dadurch hervorgerufen, dafs die obere Grenze der Flüssigkeit in dem Glastrog keine scharf abschneidende ist, sondern gebildet wird durch den unvermeidlichen Flüssigkeitsmeniskus an den Glaswänden. Infolgedessen befindet sich zwischen beiden Spektren ein diesem Meniskus entsprechender Streifen, in welchem ein Übergang von der Helligkeit in dem einem Spektrum zu derjenigen in dem anderen stattfindet. Hierdurch wird dem beobachtenden Auge der Vergleich der Helligkeiten in den beiden Hälften des Gesichtsfeldes aufserordentlich erschwert.

Aus diesem Grunde erfuhr die VIERORDTsche Methode eine wesentliche Verbesserung durch Einführung des SCHULZschen Glaskörpers. In das Absorptionsgefäfs wird ein würfelförmiger Glaskörper a gelegt, dessen obere Fläche scharf abgeschliffen ist. Haben die Wände des Glastroges eine Entfernung von 11 mm voneinander, der Glaskörper eine Dicke von 10 mm, so wird bei gefülltem Gefäfse das Licht in der unteren Hälfte eine Flüssigkeitsschicht von 1 mm,

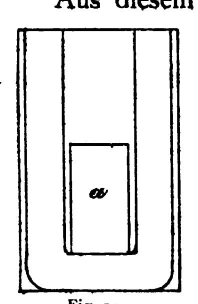


Fig. 11.

in der oberen eine solche von 11 mm zu durchstrahlen haben; die auf die obere Spalthälfte fallende Lichtmenge ist also durch eine Flüssigkeitsschicht von 10 mm oder 1 cm Dicke mehr geschwächt als die auf die untere Spalthälfte treffende Lichtmenge. Das Glasgefäfs wird in diesem Falle in solcher Höhe aufgestellt, dafs die Oberfläche des Glaswürfels sich gerade vor der Trennungslinie der beiden Spalthälften befindet. Infolgedessen grenzen die beiden Spalthälften schärfer gegeneinander, als ohne Anwendung des SCHULZschen Glaskörpers.[1]

Es ist aber noch eine kleine Veränderung am Spektralapparate notwendig, um exakte Messungen nach der VIERORDTschen Methode vornehmen zu können.

Jedes Absorptionsspektrum enthält einzelne Bezirke, in denen die Lichtabsorption (nicht zu verwechseln mit Extinktionskoëffizient) mit der Konzentration der gefärbten

[1] Auch bei dieser Anordnung findet natürlich keine absolut scharfe Trennung der beiden Spektrenhälften im Gesichtsfelde statt. Die Trennungslinie der beiden Spalthälften, die vordere und hintere Kante des Glaswürfels besitzen stets etwas verschiedene Entfernung von der Kollimatorlinse, können also auch nicht gleichzeitig scharf erscheinen. Um diesem Übelstande entgegenzutreten, schlägt SCHOTTLÄNDER (*Zeitschr. f. Instrk.* 9, 98, 1889) vor, das Kollimatorobjektiv horizontal zu durchschneiden und die obere und untere Hälfte so weit voneinander zu entfernen, dafs ihre optischen Achsen parallel eine über der anderen mit etwa 10 mm Zwischenraum sind. Dann ist das Kollimatorrohr mit einer horizontalen Zwischenwand zu versehen, damit von der oberen Spalthälfte kein Licht auf die untere und ebenso von der unteren kein Licht auf die obere Objektivhälfte falle. So gewinnt man einen Zwischenraum von 10 mm, in welchen der Meniskus der Flüssigkeitsoberfläche fallen kann. Die absorbierende Flüssigkeit kann dann entweder vor den Spalt gestellt werden oder zwischen Kollimatorobjektiv und Prisma. Durch eine derartige Veränderung wird der Spektralapparat für andere Zwecke etwas weniger brauchbar, jedoch verdient es der Vorschlag SCHOTTLÄNDERS wohl, einmal praktisch geprüft zu werden.

Lösung schneller als in anderen Regionen zunimmt; diese Stellen des Spektrums werden für die in Rede stehenden Messungen am meisten zu empfehlen sein. Um aber dem Auge eine ruhige, ungestörte Beobachtung und Messung der Lichtabsorption an einer bestimmten Stelle im Spektrum zu ermöglichen, mufs das übrige Spektrum zu beiden Seiten dieses Streifens vollständig abgeblendet werden. VIERORDT bringt deshalb in der Gesichtsfeldblendung des Beobachtungsfernrohres von rechts und links beweglich je einen Schieber an, welche miteinander den VIERORDTschen Okularspalt bilden und in welchen der zu untersuchende Spektralstreifen eingeschlossen werden kann, so dafs das übrige Spektrum vollständig abgeblendet ist.

VIERORDT hat nun, wie schon mehrfach angedeutet, durch eine sehr grofse Anzahl von Kontrollversuchen, deren Ergebnisse in seiner Schrift niedergelegt sind, die Richtigkeit der oben mitgeteilten theoretischen Sätze nachgewiesen und dabei die experimentelle Anordnung der Versuche auf das eingehendste ausgebildet und beschrieben. Wegen dieses Punktes mufs natürlich hier auf das VIERORDTsche Werk verwiesen werden.

VIERORDT selbst hat sodann seine Methode auf die verschiedensten Untersuchungen mit Erfolg angewendet. Hingewiesen sei auf seine Bestimmung des chromsauren Kalis, des schwefelsauren Kupferammoniaks, des übermangansauren Kalis, des Fuchsins, der Blutfarbstoffe, der Gallenpigmente, des Harnes u. a. m., sowie auf diejenigen der entfärbenden Kraft der Knochenkohle, welche Arbeit für die Technik der Zuckerindustrie von Bedeutung wurde.

Erwähnt zu werden verdient, dafs GOVI[1] in einer Mit-

[1] *C. R.* 85, 1046 und 1100 (1877).

teilung an die Pariser Akademie am 10. Dezember 1877 Anspruch auf die Erfindung der quantitativen Spektralaflalyse machte; seine Konstruktion wurde bereits S. 75 erwähnt, von einer Durcharbeitung der Methode der quantitativen Spektralanalyse ist bei ihm jedoch nichts vorhanden.[1]

Es ist vielmehr das unbestreitbare Verdienst VIERORDTS, durch gründliche Ausarbeitung der Methoden die quantitative Spektralanalyse eigentlich erst ins Leben gerufen zu haben. Leider war ein theoretisches Bedenken gegen die Art der Lichtmessungen, wie sie VIERORDT vorschlug, nicht abzuweisen. Die Lichtstärke in beiden Spektren wird von VIERORDT als proportional der Spaltbreite angenommen, und eine Anzahl von Versuchen, welche VIERORDT selbst auf Grund dieser Annahme gemacht hat, ergab eine sehr befriedigende Genauigkeit der Methode. Es gelangen aber nach der VIERORDTschen Anordnung bei der Messung gefärbter Flüssigkeiten nicht genau gleich gefärbte, homogene Strahlen in den beiden Spektren zum Vergleich, da an übereinander liegenden Stellen in den beiden Spektrenhälften Strahlen von etwas verschiedener Wellenlänge vorhanden sind.

Zerlegt man den Eintrittsspalt in eine grofse Anzahl, den Schneiden paralleler, sehr schmaler Lichtlinien, so wird durch eine jede derselben ein Spektrum erzeugt und jedes dieser Spektren, welche sich übereinander lagern, ist gegen das benachbarte um die Breite dieser Lichtlinien verschoben, so dafs im Beobachtungsfernrohre die Helligkeit einer jeden Stelle des Spektrums erzeugt wird durch sich übereinander lagernde Strahlen von etwas verschiedener Wellenlänge. Je breiter der Spalt ist, desto gröfser wird die Verschieden-

[1] Siehe auch *Wied. Ann.* 3, 375 (1878).

heit in den Wellenlängen derjenigen Strahlen, welche auf eine Stelle des Spektrums im Gesichtsfeld zusammenfallen. Da die beiden Spalthälften bei der Messung verschiedene Spaltbreiten erhalten, so folgt hieraus der bereits oben ausgesprochene Fehler der VIERORDTschen Methode. Derselbe wird um so schwerwiegender dadurch, dafs bei der von VIERORDT angegebenen Einrichtung des Doppelspaltes die Verbreiterung beider Spalthälften eine einseitige ist, so dafs sich das ganze Spektrum nach einer Seite verschiebt, und zwar verschieben sich die beiden im Beobachtungsfernrohre übereinander liegenden Spektren in verschiedenem Mafse, wenn den beiden Spalthälften, wie bei der Messung gefärbter Körper, eine verschiedene Breite gegeben wird. Bei der praktischen Ausführung der Versuche zeigt sich diese Verschiebung der Spektren sofort dadurch, dafs in den beiden Spektren an den zur Vergleichung kommenden, übereinander liegenden Stellen ein etwas verschiedener Farbenton herrscht, welcher erst durch Übung überwunden werden mufs.

Dieser Umstand hat zur Konstruktion von Apparaten geführt, bei welchen die Lichtschwächung nicht durch Verschmälerung der einen Spalthälfte, sondern durch Polarisation herbeigeführt wird.

Alle Polarisationsspektrophotometer besitzen aber nun leider eine geringe Lichtstärke. Durch Zerlegung des auf den Spalt fallenden Lichtes in ein ordentlich und ein aufserordentlich polarisiertes Bündel, hat das zur Vergleichung kommende Licht von vornherein nur die halbe Intensität wie bei dem VIERORDTschen Apparate, aufserdem tritt noch der Absorptions- und Reflexionsverlust durch die polarisierenden Mittel hinzu. Es mufs demzufolge der Eintrittsspalte zur Erreichung gröfserer Lichtstärke eine grofse Breite gegeben werden

— HÜFNER spricht von 1 mm Breite des Spaltes — dadurch mufs das Spektrum unrein und die Messung ungenau werden. Hierzu kommt weiter der nicht zu unterschätzende Vorteil, welchen der VIERORDTsche Apparat für quantitative Analyse dadurch bietet, dafs er sofort in einen Spektralapparat gewöhnlicher Art verwandelt werden kann durch einfaches Auswechseln des Doppelspaltes gegen einen einfachen Spalt und so auch zu allen qualitativen Arbeiten geeignet ist, während die Polarisationsvorrichtungen nicht so leicht entfernt werden können und dadurch die Anwendung des Apparates auf den speciellen Zweck der quantitativen Analyse beschränken.

Es war deshalb von wesentlichem Interesse für die Ausbreitung der quantitativen chemischen Spektralanalyse, zu untersuchen, wie grofs denn der theoretisch unbestreitbare Fehler der VIERORDTschen Methode ist, und ob derselbe nicht etwa durch Veränderung der Versuchsanordnung unschädlich gemacht werden kann.

Die experimentelle Prüfung dieses Fehlers hat VIERORDT selbst unternommen.[1] Er wendete zu diesem Zwecke einen Doppelspalt an, bei welchem nicht nur die rechte Schneide desselben in eine obere und eine untere Hälfte geteilt war, sondern auch die linke. Wenn er nun die Intensitätsmessung eines Absorptionsspektrums einmal mit der rechten Hälfte des Spaltes allein, das andere Mal mit der linken allein vornahm, so wichen die beiden erlangten Resultate voneinander ab. Der Unterschied stellte den doppelten Fehler jeder einzelnen Messung dar, und es ergab sich ferner, dafs das arithmetische Mittel aus den beiden Resultaten, also das richtige Resultat, gleich dem bei symmetrischer Spaltöffnung erhaltenen Ergebnis war.

---

[1] *Wied. Ann.* 3, 359 (1878).

VIERORDT bestimmte den Fehler, welcher durch einseitige Spaltöffnung bei der Messung der Helligkeit des Absorptionsspektrums eines Rauchglases hervorgerufen wird, und fand ihn in den am meisten benutzten Spektralregionen von *C* bis *F* kleiner als $\frac{1}{100}$ ($\frac{1}{109}$—$\frac{1}{180}$), so dafs derselbe hier wohl zu vernachlässigen ist; in der Region *A* bis *C* steigt er dagegen bis auf $\frac{1}{20}$.

Eine ziffermäfsige theoretische Ableitung des Fehlers aus der von der Spaltbreite abhängigen Lichtverteilung im Spektrum ist deshalb unmöglich, weil die genügende Kenntnis der Lichtstärke der einzelnen Spektralbezirke fehlt. Jedoch hat DIETRICH[1] die Frage einer theoretischen Behandlung unterworfen unter Zugrundelegung einer mechanischen Intensitätskurve des Spektrums. Die Resultate dieser Untersuchungen, soweit sie wichtig sind für die praktische Benutzung der VIERORDTschen Methode, sind folgende.

Im allgemeinen ist der Fehler um so gröfser, je gröfser die Intensitätsunterschiede in den miteinander zu vergleichenden Spektralbezirken sind. Bei einseitiger Spaltverbreiterung ist der Fehler ein Maximum, wenn die Intensität des Absorptionsspektrums etwa halb so grofs als diejenige des Normalspektrums ist. Deshalb rät DIETRICH, bei einseitiger Spaltverbreiterung stets das Normalspektrum durch Rauchgläser so zu dämpfen, dafs die Intensität beider Spektren nahezu die gleiche wird.

Ferner fand DIETRICH in Übereinstimmung mit VIERORDT, dafs das arithmetische Mittel aus den Beobachtungsresultaten bei rechts- und linksseitiger Öffnung des Spaltes

[1] *Die Anwendung des Vierordtschen Doppelspaltes in der Spektralanalyse.* Stuttgart 1881.

(nahezu) gleich dem durch symmetrische Verbreiterung des Spaltes erhaltenen Resultate ist.

Bei symmetrischer Spaltbreitenänderung erhält man ein vollkommen genaues Resultat, wenn die Intensitätskurven des Absorptions- und des Normalspektrums innerhalb des zur Beurteilung vorliegenden Spektralbezirkes als geradlinig betrachtet werden können, eine Voraussetzung, welche auch für die Benutzung aller anderen Spektrophotometer erfüllt sein mufs. Bei der als Normallichtquelle gewöhnlich benutzten Petroleumflamme ist diese Annahme in dem schmalen Bezirk, welcher überhaupt benutzt wird, vollkommen zutreffend; bei dem Absorptionsspektrum ist sie es natürlich nicht an Stellen von schroffen Intensitätswechseln; die Benutzung derselben mufs also vermieden werden. Vor allem wird man jedoch die Breite des Okularspaltes so gering wie möglich anzunehmen haben, denn ein je kleinerer Teil des Spektrums überhaupt in Betracht kommt, mit um so kleinerem Fehler wird man die diesem Teile entsprechende kleine Strecke der Intensitätskurve als gerade ansehen können.

Um den in vorstehendem dargelegten, wenn auch häufig nur geringen Fehler der VIERORDTschen Methode zu vermeiden oder zu korrigieren, bieten sich eine Reihe von Mitteln dar, welche sich natürlich verschieden bequem bei der praktischen Handhabung erweisen.

Am einfachsten ist die Benutzung eines Doppelspaltes, bei welchem die beiden Spalthälften sich symmetrisch zur optischen Axe öffnen, wie ein solcher in dem optischen Institut von A. KRÜSS in Hamburg hergestellt worden ist.[1] In Fig. 12 ist derselbe an dem von uns konstruierten Uni-

[1] *Rep. d. Phys.*, 13, 267; *Zeitschr. f. analytische Chemie*, 21, 182 (1882).

versalspektralapparat[1] angebracht sichtbar. Mittelst zweier Mikrometerschrauben von 0,2 mm Ganghöhe mit geteilten Trommeln t_1 und t_2 sind die beiden Hälften desselben s_1 und s_2 beweglich. Je zwei einander gegenüber liegende Schlitten sind an der Hinterseite derart durch einen Hebel verbunden, dafs sich diese beiden Schlitten gleichmäfsig, aber in entgegengesetztem Sinne bewegen müssen; dadurch bleiben ihre Schneiden stets symmetrisch zur optischen Axe.

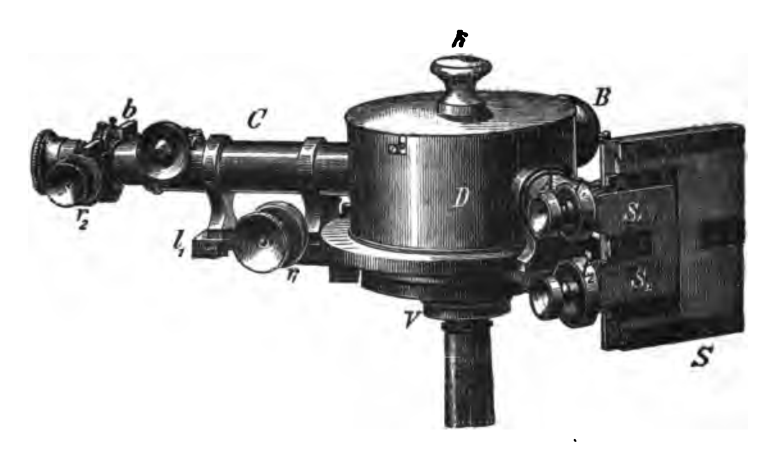


Fig. 12.

Infolgedessen wächst bei Öffnung des Spaltes die Helligkeit im Okularspalte durch sich übereinander lagernde Spektren in der Weise, dafs zu jeder Stelle des Spektrums ebenso viel Strahlen beitragen von kleinerer als von grösserer Wellenlänge denn diejenige, welche der betreffenden Spektralstelle und dem Hauptstrahle in der optischen Axe des Kollimators entspricht. Dadurch wird der der ursprünglichen VIERORDTschen Methode zum Vorwurf gemachte

[1] *Ber. d. Deutsch. Chem. Ges.* 19, 2739 (1886).

Fehler unschädlich gemacht, ohne dafs das praktische Arbeiten mit dem symmetrischen Spalte irgendwie komplizierter oder auch nur anders wäre als mit VIERORDTs ursprünglichem, einseitig sich öffnenden, Spalte. —

Da die Absorptionsverhältnisse einer Lösung für verschiedene Stellen des Spektrums verschieden sind, da ferner eine in Berücksichtigung der DIETRICHschen Ergebnisse geeignete Stelle des Absorptionsspektrums ausgesucht werden mufs, so müssen Spektralapparate, welche zur quantitativen chemischen Analyse dienen sollen, mit Mefsvorrichtungen ausgerüstet sein, welche eine genaue Ortsbestimmung im Spektrum ermöglichen. Solches wird auf eine recht bequeme Weise erreicht bei unserem bereits erwähnten Universalspektralapparat.

Diese Mefsvorrichtungen sind in Fig. 13 näher dargestellt.

Eine Mikrometerschraube m_1 mit geteilter Trommel r_1 bewegt das Fernrohr C mit seinem Träger um die vertikale Axe V des Instrumentes. Die ganzen Umdrehungen der Schraube sind an einer Teilung l_1 mit Hilfe des Indexes i_1 abzulesen; diese Teilung befindet sich an der Stirnseite des Trägers, also auf einer vertikalen Cylinderfläche dicht unter dem Okular o. Das Auge kann die Einrichtung vom Beobachtungsstande aus mit Leichtigkeit übersehen, sie ist deshalb bequemer als die bei anderen Instrumenten häufig horizontal auf dem Rande des Prismentisches angebrachten Teilungen.

Ferner ist das Fadenkreuz noch durch eine Mikrometerschraube m_2 mit geteilter Trommel r_2, deren ganze Umdrehungen an der Teilung l_2 zu erkennen sind, für sich allein beweglich. Hierdurch sind sehr feine Messungen im Spektrum möglich. Da aufserdem das Verhältnis der Gang-

höhen beider Mikrometerschrauben m_1 und m_2 zu einander, sowie zu den Intervallen der gewöhnlichen photographierten Skala bekannt ist, so können die Resultate der einen Mefsvorrichtung durch diejenigen mittelst zweier anderer kontrolliert und dadurch Irrtümer durch konstante Beobachtungsfehler ausgeschlossen werden.

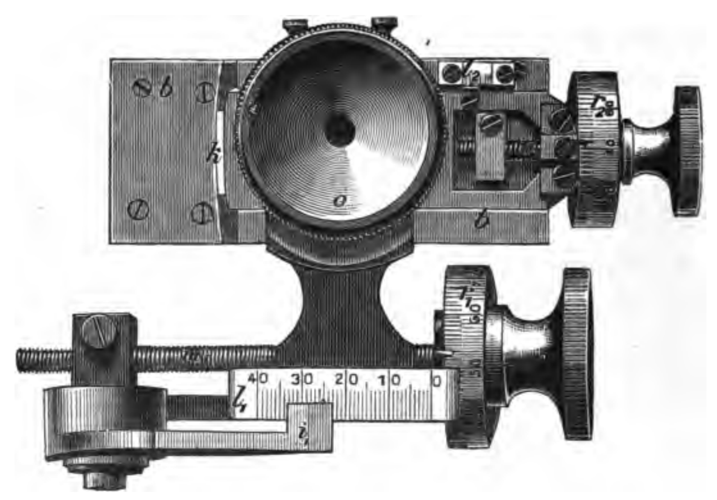


Fig. 13.

Das Fadenkreuz bewegt sich in einem Schieber *b*, welcher sich in der Fokalebene des Okulars befindet. In diesem Okularschieber ist zugleich ein VIERORDTscher Okularspalt *k* angebracht, welcher zum Abblenden der nicht benutzten Teile des Spektrums bei quantitativen Analysen dient. Die Weite dieses Spaltes kann mit derselben Mikrometerschraube m_2 gemessen werden, welche das Fadenkreuz bewegt. Ferner ist die Einrichtung getroffen, dafs nach Durchschieben des Schiebers *b*, wobei der Spalt *k* in das Gesichtsfeld tritt und das Fadenkreuz rechts vom Okular hervorsteht, die feste Kante des Okularspaltes genau den-

selben Punkt durchschneidet, welchen vorher die Mitte des Fadenkreuzes traf.[1] Es ist hierdurch die von VIERORDT angegebene Anordnung des Okularspaltes durch eine vollständigere und bequemere Mefsvorrichtung ersetzt.

Was die oben bereits erwähnte photographierte Skala anbetrifft, so ist dieselbe im Brennpunkte des Objektives des Skalenrohres fest angebracht und so eingestellt, dafs die Mitte der *D*-Linien genau mit dem Teilstrich 100 zusammenfällt (wie bei LECOQ[2]). Diese Wahl ist für alle Spektralapparate sehr zu empfehlen, schon wegen der leichten Reducierbarkeit der Angaben verschiedener Instrumente auf einander. Es ist auch darauf hinzuweisen, dafs BUNSEN und KIRCHHOFF ursprünglich die Natriumlinien ebenfalls auf den Skalenstrich 100 stellten,[3] später allerdings für diesen Spektralort 50 wählten.[4] Die Bemerkung von H. W. VOGEL[5] über diesen Gegenstand ist nicht ganz klar, da aus derselben gefolgert werden könnte, dafs BUNSEN und KIRCHHOFF die Natriumlinie ursprünglich nicht auf 100 eingestellt haben.

---

[1] In neueren Apparaten ist der Okularspalt mit symmetrischer Bewegung der beiden Schneiden versehen. Dann entspricht immer die Mitte der Spaltöffnung genau dem Fadenkreuz in der Nullstellung der Mikrometerschraube m_2.

[2] *Spectres lumineux*, Paris 1874.

[3] *Pogg. Ann.* 113, 377: „Das Rohr *C* (Skalenrohr) stellten wir so ein, dafs ein gewisser Teilstrich der Skala, und zwar der mit 100 bezeichnete, auf die FRAUNHOFERsche Linie *D* des Sonnenspektrums fiel.“

[4] *Pogg. Ann.* 119, 11 und: *Ztschr. f. analyt. Chem.* 1, 1.

[5] *Praktische Spektralanalyse* 1, 489. 2. Aufl.

4. Die Polarisationsmethoden.

Das Spektrophotometer von GLAN.

In gröfserer Anzahl sind spektrokolorimetrische Apparate beschrieben worden, bei denen mit Hilfe polarisierender Mittel die lichtschwächende Kraft gefärbter Körper bestimmt wird. Die einfachste dieser Konstruktionen rührt von GLAN[1] her.

Das GLANsche Polarisationsspektrophotometer wurde zuerst als Spektroskop mit gerader Durchsicht beschrieben,

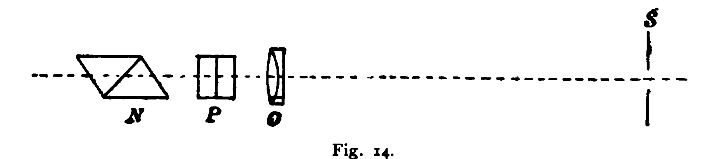


Fig. 14.

aber später meistens in der BUNSENschen Form des Spektralapparates angewendet. In Fig. 14 ist nur das Kollimatorrohr in schematischer Weise dargestellt, welches die hier in Betracht kommenden Vorrichtungen enthält, während Fig. 15 den ganzen Apparat zeigt. Quer über die Mitte des Spaltes *S* ist ein einige Millimeter breiter Metallstreifen gelegt. Auf das Objektiv *O* des Kollimators folgt dann ein doppelbrechendes Prisma *P*; der Hauptschnitt dieses Prismas steht parallel dem Spalte und es entstehen infolgedessen von dem geteilten Spalte zwei Bilder, ein ordentliches *o* und ein aufserordentliches *a*. (Fig. 16.) Die Zerstreuung des doppeltbrechenden Prismas, beziehungsweise die Breite des vor dem Spalte *S* befindlichen Metallstreifens mufs nun so eingerichtet sein, dafs die obere Grenze *g'* des Bildes des Metallstreifens im aufserordent-

[1] *Wied. Ann.*, 1, 351 (1877).

lichen Spaltbilde *a* genau mit der unteren Grenze *g* desselben Bildes im ordentlichen Spektrum *o* zusammenfällt. Dann stofsen in dieser Grenzlinie zwei Spektren scharf gegeneinander, deren Licht senkrecht zu einander polarisiert ist und welche von zwei um die Breite des mehrfach erwähnten Metallstreifens voneinander abstehenden Teilen

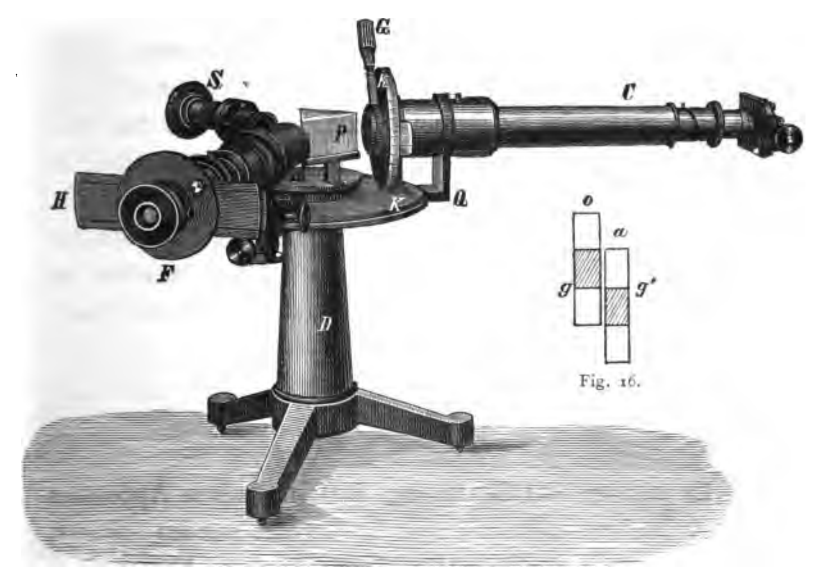


Fig. 16.

Fig. 15.

des Spaltes herrühren. Wird vor die eine dieser Spaltstrecken die absorbierende Lösung gebracht, so ist das entsprechende Spektrum das Absorptionsspektrum dieser Lösung. Es verdient hier der günstige Umstand hervorgehoben zu werden, dafs die obere Grenze der Flüssigkeit nicht scharf zu sein braucht, wie bei der VIERORDTschen Methode, da der undurchsichtige Metallstreifen sie verbirgt.

Zur Vergleichung der Helligkeit in den beiden Spektren dient nun das hinter dem doppeltbrechenden Prisma *P*

angebrachte NIKOLschen Prisma N, welches mittelst des Griffes G gedreht und dessen Stellung an einer Kreisteilung K abgelesen werden kann. Der Nullpunkt dieser Teilung ist so gesetzt, dafs bei Stellung des Nikols auf denselben das ordentliche Bild verschwindet, bei Drehung um 90 Grad verschwindet dann das aufserordentliche und in den Zwischenstellungen wird das eine Spaltbild dunkler, das andere heller, so dafs sich leicht ein Punkt finden läfst, wo beide gleich hell erscheinen. Natürlich findet solches immer nur in Bezug auf eine Stelle des Spektrums statt, welche wie bei dem VIERORDTschen Apparate durch einen Okularschieber H herausgeschnitten wird.

Mufste das NIKOLsche Prisma zu diesem Zwecke aus seiner Nullstellung um den Winkel α gedreht werden, so ist das Verhältnis der ursprünglich auf die beiden Spalthälften fallenden Helligkeiten

$$\frac{I_1}{I_2} = tg^2 \alpha.$$

Es müssen bei Benutzung des GLANschen Apparates eine Reihe Vorsichtsmafsregeln beobachtet werden. Zuerst mufs bei jedem Versuche die Nullstellung des NIKOLschen Prismas ermittelt werden; die beiden Teile der Lichtquelle, von welcher die obere und die untere Spalthälfte Licht empfangen, grenzen nämlich nicht unmittelbar aneinander, sondern stehen um die Breite des Querstreifens vor dem Spalte voneinander ab; dadurch haben sie im allgemeinen eine verschiedene Helligkeit, was erst durch entsprechende Drehung des Nikols korrigiert werden mufs. Sind die Endflächen des Nikols nicht genau einander parallel, so verschiebt sich bei seiner Drehung das Spektrum. Endlich ist die Zerstreuung des doppeltbrechenden Prismas nicht

für alle Farben des Spektrums dieselbe, so dafs eine vollkommene Berührung beider Spektren zur Zeit nur für eine Farbe möglich ist; um andere Farben ebenfalls zur Berührung zu bringen, mufs entweder die Breite des über dem Spalte liegenden Querstreifens geändert oder der Spalt aus dem Brennpunkte des Kollimatorobjektives entfernt werden; der letztere Ausweg hat dann natürlich auch eine Veränderung der Einstellung des Beobachtungsfernrohres zur Folge und, wenn ein Skalenrohr benutzt wird, mufs natürlich auch dessen Einstellung nachfolgen.

Den ersten Ausweg hat GOUY[1] angegeben, indem er den kleinen Metallstreifen keilförmig macht und ihn so vorschiebt, dafs er für die beobachtete Stelle des Spektrums in der richtigen Breite vor dem Spalte liegt.

Das Spektrophotometer von HÜFNER.

Ein anderes Spektrophotometer rührt von HÜFNER[2] her. Dasselbe unterscheidet sich von dem GLANschen Apparate dadurch, dafs die beiden Spektren nicht senkrecht zu einander polarisiertes Licht enthalten, sondern das eine derselben polarisiertes, das andere gewöhnliches Licht.

Fig. 17 macht die Einrichtung des Apparates klar. Der vordere die Okularlinsen enthaltende Teil A' des Fernrohres A trägt zunächst an Stelle des Fadenkreuzes eine Abblendungsvorrichtung. Dieselbe besteht aus zwei in einer Führung qq beweglichen Schiebern s, deren jeder zur seitlichen Feststellung mit einer Kopfschraube k versehen ist. Die Führung qq ist aber selbst ebenfalls beweglich. Sie läfst sich samt den befestigten Schiebern mittelst eines

[1] *Ann. d. Chem. u. Phys.* (5) 18, 5 (1879).
[2] *Journ. f. prakt. Chem.* (2) 16, 290 (1877).

Excenters in der weiteren unbeweglichen Führung *pp* horizontal hin und her bewegen und die seitlich angebrachte Alhidade *a*, sowie der Zeiger *z* dienen kazu, den jeweiligen Stand des durch die Schieber gebildeten Spaltes auf einer Gradeinteilung zu markieren. Ein Zahnrad bei *c* endlich gestattet eine bequeme und sichere Verschiebung des Okularrohres *A'* im weiteren Röhrenteile *A*.

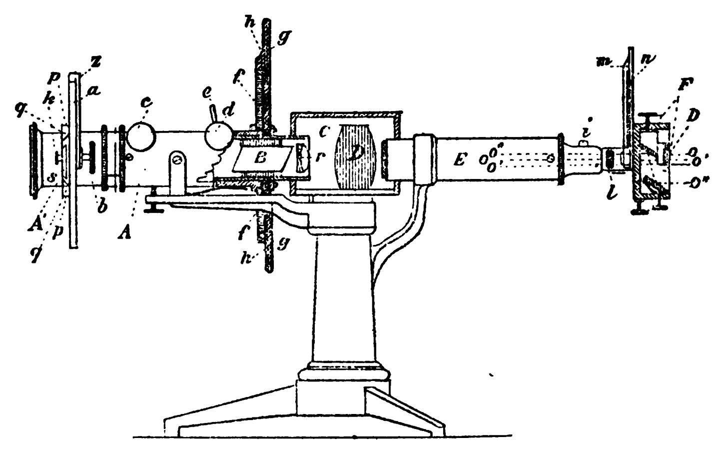


Fig. 17.

Zunächst dem Prisma *D* ist in *A* abermals ein längeres Röhrenstück eingeführt, das sich aber nicht in der Richtung der Längsaxe verschieben, sondern nur um dieselbe drehen läfst. Es enthält den Nikol *B* und die Objektivlinse *r*. Die Drehung geschieht durch die Handgriffe *gg*, welche bei *h h* mit je einem Nonius versehen sind. Die feste Scheibe *ff* trägt die Gradteilung für die Messung des Drehungswinkels. Dieselbe besitzt rechts und links je einen Nullpunkt und gestattet mit Hilfe des Nonius eine Ablesung von 0,1 Grad. Der Nikol selbst ist so gestellt und befestigt,

dafs das Gesichtsfeld die gröfste Helligkeit zeigt, wenn beiderlei Nullpunkte, diejenigen des Nonius und des Teilkreises, zusammenfallen.

Da mittelst der Handgriffe *gg* nur die gröbere Einstellung möglich ist, so findet sich zum Zwecke der feineren Einstellung bei *d* eine Schraube ohne Ende, welche in einen gezahnten Kranz des inneren Rohres eingreift und für gewöhnlich durch eine Feder auf diesen geprefst wird. Soll der Nikol erst mittelst der Handgriffe *gg* gedreht werden, so hat man die Schraube vorher aus dem Zahnkranze herauszuheben, was mittelst des kurzen Hebels *e* geschieht. Das Kollimatorrohr *E* trägt nur vor dem Spalte eine besondere Vorrichtung. Es ist dieses das Kästchen *F* mit zwei unter dem Polarisationswinkel für Glas zur Axe des Rohres gestellten Spiegeln und einem Kompensationskeile aus Rauchglas, der sich, von einer Feder festgehalten, mittelst eines einfachen Triebwerkes vor dem Spalte hin und herschieben läfst. Auch hier dienen eine mit Teilung versehene Alhidade *n* und ein Zeiger *m* dazu, den jeweiligen Stand des Keils zu markieren.

Bedeuten o, o', o'' ein Bündel parallele Strahlen, die von rechts her auf das Kästchen auffallen, so werden o und o', so lange der Keil *D* noch nicht den Spalt bedeckt, ungehindert ihren Weg zwischen den Spiegeln hindurch zum Spalte fortsetzen; o'' dagegen wird vom Stahlspiegel nach oben auf den zweiten Spiegel geworfen und gelangt, von diesem vollständig polarisiert, aber auch bedeutend lichtschwächer zum Spalte. Dieser wird also in zwei Hälften geteilt, deren eine, die untere, heller ist und gewöhnliches Licht enthält, während die dunklere obere polarisiertes Licht empfängt; werden diese beiden Lichtbündel durch das Prisma in Farben zerlegt, so erhält man

zwei scharf aneinander grenzende, aber ungleich helle Spektren.

Bevor man daher eine lichtschwächende Flüssigkeit zum Zwecke der Bestimmung ihrer Konzentration vor die eine Hälfte des Spaltes setzen darf, hat man zuerst beide Hälften des herausgeschnittenen, im speciellen Falle in Betracht kommenden Farbenstreifens gleich hell resp. dunkel zu machen, und dazu dient der Kompensationskeil *D*.

Derselbe stellt eine circa 2 mm dicke, 15 mm breite und 40 mm lange durchaus ebene und gleichmäfsig dicke Glasplatte vor, die aus zwei Glaskeilen, einen aus Rauchglas und einen aus Flintglas, zusammengekittet ist. Da das Rauchglas niemals ganz farblos ist, also die Spektralfarben nicht gleichmäfsig absorbiert, so hat man den Keil in den verschiedenen Spektralregionen ungleich weit vor den Spalt zu schieben, um je zwei Streifenhälften gleich hell zu machen. Dabei ist aber wohl zu bemerken, dafs man die respektiven Lichtschwächungsvermögen des Keils selbst durchaus nicht zu kennen braucht, insofern ja die Keildicke gar nicht als Mafs bei der eigentlichen Photometrie benutzt wird.

Ist nun durch Vorsetzen eines absorbierenden Mittels vor die eine Spalthälfte das eine Spektrum an bestimmter Stelle verdunkelt, so hat man, wie beim GLANschen Apparate, zur Wiederherstellung gleicher Helligkeit in beiden Spektren den Nikol *B* zu drehen.

Da aber das eine Spektrum unpolarisiertes Licht enthält, so erfolgt hier die Berechnung nach der Formel

$$\frac{I_1}{I_2} = \cos^2 \alpha,$$

wo α den Drehungswinkel des Nikol *B* bedeutet. Nimmt



man die ursprüngliche, ungeschwächte Helligkeit $I_2 = 1$ an, so ist der Extinktienskoëffizient

$$e = -\lg I_1 = -2 \lg \cos \alpha.$$

Da bei diesem Apparat die Reflexionsspiegel in dem Kästchen F unter dem Polarisationswinkel für die auffallenden Strahlen stehen sollen, so ist dafür zu sorgen, dafs die Strahlen auch in parallelem Bündel unter richtigem Winkel auf den unteren Spiegel treffen. Zu diesem Behufe versieht HÜFNER die Beobachtungslampe mit einer positiven Linse, in deren Brennpunkt die Flamme sich befindet.

HÜFNER selbst hat die Anwendungsfähigkeit seines Apparates durch Untersuchung von Blutlösungen dargethan. Gegen die Konstruktion ist nun einzuwenden, dafs die untere Kante des oberen Spiegels im Kästchen F, welche die Grenze zwischen den beiden Strahlenbündeln oo' und oo'' bildet, beträchtlich weit von dem Spalte entfernt ist, so dafs nicht beide gleichzeitig scharf eingestellt werden können, sowie die allen Polarisationsphotometern anhaftende geringe Helligkeit des Spektrums. Die Herabsetzung der Helligkeit durch die Anwendung polarisierender Mittel ist hier ja sofort äufserlich ersichtlich durch die Lichtabsorption des kompensirenden Rauchglaskeiles D.

Diese Übelstände hat HÜFNER selbst erkannt und dieselben in einer späteren Anordnung beseitigt[1]. Fig. 18 giebt eine schematische Darstellung des Ganges, den bei diesem neueren Apparate die von der Lampe kommenden Strahlen zunächst durch die verschiedenen Medien bis zum Spalte und von da weiter im Kollimatorrohre nehmen. Es seien in dem Absorptionsgefäfs a: c der mit der zu

[1] *Zeitschr. f. physik. Chem.* III, 562 (1889).

untersuchenden Lösung gefüllte Raum, *b* der SCHULZsche Glaskörper, *d* ein kleiner Nikol, *e* ein Rauchglas, *f* ein mit zwei planparallelen Flächenpaaren versehener Flintglaskörper, *h* dessen die scharfe Grenze zwischen dem oberen und unteren Lichtbündel bildende Horizontalkante, *g* die Ebene des Kolimatorspaltes und *r*, *r'* die beiden von der Lampe ausgehenden Strahlenbündel, welche allein zur Verwendung kommen. Man sieht

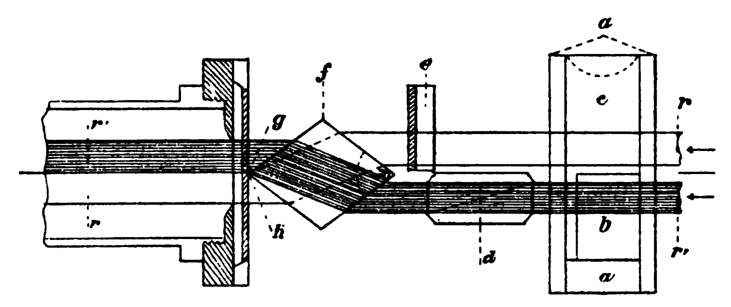


Fig. 18.

nun, wie das durch den Nikol polarisierte Strahlenbündel *r'* durch den Glaskörper *f* nach oben gelenkt, während der gewöhnliche, unpolarisierte Strahl *r* dadurch nach unten geworfen wird, sowie dafs die Kante *h* so nahe an die Ebene *g* gerückt werden kann, dafs beide so gut wie zusammenfallen und dafs folglich bei geeigneter Einstellung des Fernrohres die FRAUNHOFERschen Linien gleichzeitig und gleich scharf mit jener als sehr zarte Horizontallinie erscheinende Kante gesehen werden, und endlich, dafs die ebene Grenze zwischen dem SCHULZschen Körper *b* und der Flüssigkeit *c* innerhalb eines Zwischenraumes von 2 mm auf und ab verschoben werden kann, ohne jemals als störende dicke Linie zu erscheinen.

Das Spektrophotometer von GLAZEBROOK.[1]

Dieses Instrument besteht aus einem langen, flachen rechteckigen Kasten (Fig. 19), an dessen einem Ende sich der justierbare Spalt *A* befindet. Das durch denselben eintretende Licht fällt auf eine Kollimatorlinse *L* und von dieser als paralleles Bündel auf den Prismensatz *SS'*. Das Objektiv *M* und ein Okular bilden das Beobachtungsfernrohr. Durch den Spalt *B* kann jeder Teil des Spektrums betrachtet werden. Das von einem zweiten Spalte *C* und der Kollimatorlinse *N* herrührende Licht wird an dem

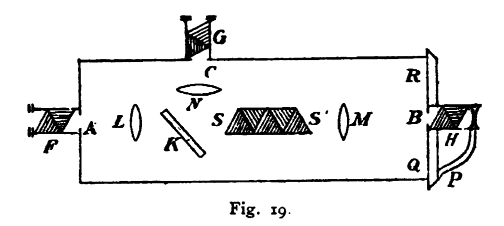


Fig. 19.

Spiegel *K* reflektiert und gelangt ebenfalls durch den Prismensatz *SS'*, jedoch in einer solchen Höhenlage, dafs die beiden von *A* und *C* herrührenden Spektren dicht über einander liegen und sich in einer feinen Linie berühren.

Vor den Spalten sind drei NIKOLsche Prismen angebracht. *F* ist mit seiner Hauptebene senkrecht befestigt und somit parallel zu den Kanten der Prismen und zu den Spalten; die Hauptebene von *G* liegt horizontal, während *H* sich um eine horizontale Axe parallel zur Länge des Kastens drehen läfst. Ein Zeiger *P* spielt über dem Teil-

[1] *Proc. of Cambridge Philos. Soc.* 4, 304, und *Practical Physic* von GLAZEBROOK u. SHAW p. 341, deutsche Ausgabe S. 321,

kreise QR; wenn er auf Null steht, ist die Hauptebene von H vertikal.

Steht also der Zeiger auf 0^0 oder 180^0, so geht alles Licht in dem oberen Spektrum von dem Spalt A durch H, während das von C kommende nicht fortgepflanzt wird. Bei Drehung des Nikols H aus diesen Stellungen nimmt die von A herrührende Lichtmenge ab, die von C zu und wenn er um 90^0 gedreht worden ist, wird nur das von C kommende Licht hindurch gelassen.

Wird gleiche Helligkeit in beiden Spektren bei einer Drehung des Nicols H um den Winkel α hergestellt, so ist das Verhältnis der auf die Spalte A und C fallenden Lichtmengen

$$\frac{I_A}{I_C} = \tan^2 \alpha,$$

jedoch mufs dabei der Lichtverlust bei der Reflexion an dem Spiegel K berücksichtigt werden.

Bringt man zwischen L und K ein Glasgefäfs mit absorbierender Lösung, so wird das obere Spektrum dunkler und der Nikol H mufs gedreht werden, um wieder gleiche Helligkeit herzustellen. Ist die neue Ablesung α', so ist

$$\frac{I'_A}{I_C} = \tan^2 \alpha'$$

und folglich

$$\frac{I'_A}{I_A} = \frac{\tan^2 \alpha'}{\tan^2 \alpha}$$

Drückt k den durch das mit Lösung gefüllte Gefäfs hervorgerufenen Lichtverlust aus, so ist

$$I'_A = I_A\ (1-k)$$

$$k = 1 - \frac{I'_A}{I_A} = 1 - \frac{\tan^2 \alpha'}{\tan^2 \alpha}$$

Um den Einflufs des Gefäfses zu eliminiren, mufs man das Experiment wiederholen, wenn das Gefäfs mit Wasser gefüllt ist; die Differenz der Resultate entspricht der durch die Dicke des absorbierenden Mediums bedingten Absorption. Oder man kann auch gleichzeitig zwischen N und K ein solches mit Wasser gefülltes Gefäfs aufstellen.

Die Versuche werden nach GLAZEBROOK so angestellt, dafs zuerst ein Gefäfs mit der Normallösung von der Konzentration c_1 und der Schichtendicke m_1 in den Apparat gebracht und der Nikol H auf gleiche Helligkeit eingestellt wird. Ein zweites Gefäfs mit der zu untersuchenden Lösung ist so eingerichtet, dafs seine Dicke m_2 verändert werden kann. Es wird an seine Stelle im Apparat gebracht und nun, ohne die Stellung des Nikols H zu verändern, die Dicke m so verändert, dafs wiederum gleiche Helligkeit in beiden Spektren vorhanden ist.

Wird die unbekannte Konzentration dieser Lösung mit c_2 bezeichnet, so hat man

$$c_2 \, m_2 = c_1 \, m_1$$

und

$$c_2 = c_1 \frac{m_1}{m_2}$$

Man kann auch die Gröfsen m für beide Lösungen gleich machen und in der Rechnung die Winkel α und α' einführen.

Es ist nämlich

$$c_1 = \frac{A}{m} \lg \left(\frac{1}{1-k}\right)$$

wo A eine Konstante für das absorbierende Mittel ist.

Also ist

$$c_1 = 2\frac{A}{m}\lg\frac{\tan\alpha}{\tan\alpha'}$$

und für die zweite Lösung

$$c_2 = 2\frac{A}{m}\lg\frac{\tan\alpha}{\tan\alpha''}$$

also

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{\lg\tan\alpha - \lg\tan\alpha'}{\lg\tan\alpha - \lg\tan\alpha''}$$

Will man alle Lichtverluste durch den Spiegel K, durch die Gefäfswände und das Lösungsmittel in Rechnung ziehen, so sei

α die Einstellung des Nikols H ohne Gefäfs
α_1 ,, ,, ,, ,, ,, mit ,, mit Wasser
α_2 ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, Lösung c_1
α_3 ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, c_2

Dann ist

$$c_1 = \frac{A}{m}\lg\frac{\tan^2\alpha}{\tan^2\alpha - \tan^2\alpha_1 + \tan^2\alpha_2}$$

$$c_2 = \frac{A}{m}\lg\frac{\tan^2\alpha}{\tan^2\alpha - \tan^2\alpha_1 + \tan^2\alpha_3}$$

SHERIDAN LEA[1] empfiehlt, nicht die Schichtendicke, sondern die Konzentration zu ändern, bis gleiche Helligkeit vorhanden ist.

Das GLAZEBROOKsche Verfahren ist recht unpraktisch. Man braucht offenbar gar keine Normallösung, wenn einmal

[1] On the comparison of the concentrations of solutions of different strength of the same absorbing substance. *Journ. of Physiology* 5, 239.

der Extinktionskoëffizient des betreffenden Stoffes bekannt ist. Es läfst sich die Konzentration der Lösung dann aus dem Drehungswinkel α und der daraus abgeleiteten Gröfse k berechnen, wie schon früher gezeigt wurde.

Ein grofses Bedenken gegen diese Methode besteht ferner darin, dafs die Lichtquellen, welche die Spalten A und C beleuchten (oder wenigstens das Verhältnis ihrer Helligkeiten zu einander), vollkommen konstant bleiben müssen, um brauchbare Resultate zu erhalten.

Spektrophotometer nach CROVA*schem Prinzipe.*[1]

Dem GLAZEBROOKschen Instrumente verwandt ist das Spektrophotometer von CROVA (Fig. 20), jedoch besitzt dasselbe nur einen einzigen Spalt, welcher sich in dem Kasten K befindet, und dessen Weite durch eine Mikrometerschraube mit geteilter Trommel T verändert werden kann. Das Instrument ist ein Spektroskop mit gerader Durchsicht. Bei O befindet sich das Kollimatorobjektiv, in dem Rohre P der Prismensatz, S ist eine Skala, welche durch die letzte Prismenfläche in das Beobachtungsfernrohr B reflektiert wird. Letzteres besitzt in der Bildebene den beim Universalspektralapparat bereits beschriebenen VIERORDTschen Okularschieber V.

Die ganze polarisierende Vorrichtung ist vor dem Spalte angebracht. Die obere Hälfte desselben ist frei, die untere mit einem Doppelprisma aus Glas bedeckt, um das von der Seite kommende Licht einer zweiten Lichtquelle auf den Spalt zu reflektiren. Dieses Doppelprisma ist in Fig. 21, von der Seite und von vorn gesehen, dargestellt.

---

[1] Description d'un spectrophotomètre. *Ann. de chim. et physiol.* (5) 29, 556 (1883).

Das von der Seite auf das untere Prisma fallende Licht wird an dessen Fläche *ec* nach oben reflektiert und gelangt dann durch Reflexion an der Fläche *bh* des oberen Prismas in den Spalt. Die Kante *gh* des letzteren bildet die scharfe Trennungslinie zwischen der oberen und der unteren Spalthälfte.

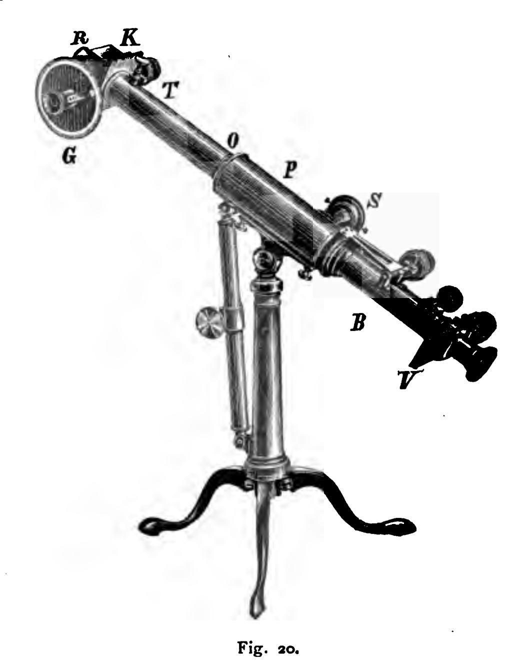


Fig. 20.

Vor dem Eintritt in diesen Reflexionskörper geht das Licht durch die beiden NIKOLschen Prismen N_1 und N_2, von denen das eine, N_2, in fester Lage angebracht ist, während das andere, N_1, gedreht und seine Stellung an einem Teilkreise *G* abgelesen werden kann. Die ganze Vorrichtung mit den beiden Nikols und dem Teilkreise *G* kann auch vor die freie obere Spalthälfte gebracht werden durch Verbindung mit dem Rohransatze *R*.

Bei Einstellung des Nikols N_1 auf gleiche Helligkeit in den beiden übereinander im Gesichtsfelde des Fernrohres erscheinenden Spektren ist dann das Verhältnis der Lichtmengen, welche die obere und die untere Spalthälfte treffen:

$$\frac{I}{I'} = \frac{2}{\sin^2 \alpha}$$

wobei der Winkel α vom Auslöschungspunkte an gerechnet wird.

Der Lichtverlust durch Absorption in der Masse der NIKOLschen Prismen und durch Reflexion und Absorption in dem vor dem Spalte angebrachten Reflexionsprisma mufs besonders in Ansatz gebracht werden.

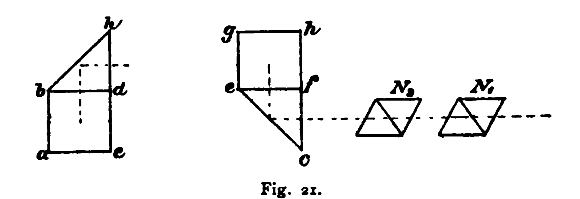


Fig. 21.

Die Empfindlichkeit des CROVAschen Apparates ist nun gröfser als diejenige des GLANschen. Da bei ersterem der Sinus des Drehungswinkels in Betracht kommt, bei dem GLANschen Instrumente aber die Tangente, so erfordert eine gleiche relative Veränderung der Lichtintensität im CROVAschen Apparate eine Drehung um einen gröfseren Winkel als im GLANschen.

W. ZENKER[1] hat darauf hingewiesen, dafs die Empfindlichkeit des CROVAschen Spektrophotometers noch bedeutend zu steigern sein würde, wenn man in der seit-

---

[1] *Zeitschrift für Instrumentenkunde* 4, 83 (1883).

lichen Ansatzröhre nicht zwei NIKOLsche Prismen, sondern deren drei anbringt, von denen das mittlere drehbar ist. Es wird dann

$$\frac{I}{I'} = \frac{2}{\sin^4 \alpha}.$$

Desgleichen läfst sich das GLANsche Instrument durch Anbringung eines drehbaren Nikols vor der einen Hälfte des Spaltes in demselben Verhältnisse empfindlicher machen. Es darf aber nicht übersehen werden, dafs hierdurch nochmals eine Lichtschwächung eintritt, durch Reflexion an den Flächen dieses Nikols und Absorption in seiner Masse, wodurch unter sonst gleichen Umständen die Empfindlichkeit wieder herabgesetzt wird.

Auch bei dem CROVAschen Spektrophotometer bedarf man, wie bei demjenigen von GLAZEBROOK, zweier Lichtquellen. CROVA benutzt als solche zwei gleiche Gasbrenner, welche durch ein T-Stück mit dem gleichen Gase gespeist werden. Bei Druckveränderungen in demselben sind dann die Schwankungen beider Brenner vollständig dieselben, so dafs ihre Helligkeiten einander proportional bleiben.

Das Spektrophotometer von WILD.[1]

WILD hat das von ihm konstruierte Photometer in ein Spektrophotometer umgewandelt. Derjenige Teil dieses Instrumentes, durch welchen es wesentlich unterschieden wird von den bisher betrachteten Spektrophotometern, ist die SAVARTsche Doppelkalkspatplatte, welche im polarisierten Lichte Interferenzstreifen zeigt. Sobald diese Platte aber von zwei senkrecht zu einander polarisierten Strahlen be-

[1] *Rep. d. Phys.* 19, 812 (1883).

leuchtet wird, deren Intensität dieselbe ist, so dafs sie sich zu natürlichem Lichte vereinigen, verschwinden diese Interferenzstreifen.

Die Anordnung des WILDschen Spektrophotometers ist in Fig. 22 schematisch dargestellt. Der Spalt S wird in seiner einen Hälfte durch eine Lichtquelle I_1, in seiner anderen durch die andere Lichtquelle I_2 beleuchtet. Die aus dem Kollimatorobjektiv O_1 tretenden Strahlen gehen zunächst durch einen Polarisator P und fallen dann senkrecht auf die vordere natürliche Begrenzungsfläche des Kalkspatrhomboëders R. Beim Austritte aus diesem Rhomboëder werden in dem Raume $\alpha\,\beta$ die gewöhnlich gebrochenen, parallel zum Hauptschnitt des letzteren laufenden Strahlen von I_2 mit den ungewöhnlich gebrochenen, senkrecht zum Hauptschnitt des Rhomboëders von I_1 laufenden Strahlen zusammenfallen.

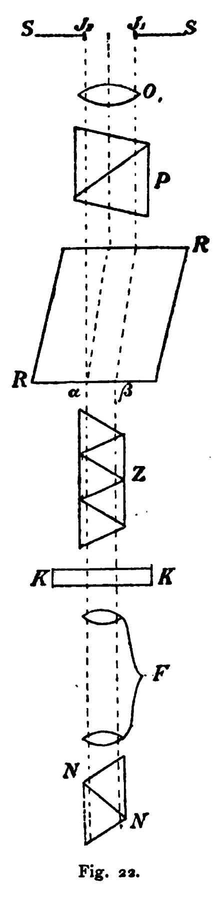


Fig. 22.

Dieses vereinigte Strahlenbündel durchsetzt nun ein fünffaches Prisma Z mit gerader Durchsicht und trifft dann auf die farbengebende Krystallplatte K. Auf diese ist das auf Unendlich eingestellte Fernrohr F gerichtet, vor dessen Okular sich der Polarisator N befindet. Die Interferenzfarben in der Krystallplatte K verschwinden, wenn das vereinigte Strahlenbündel $\alpha\,\beta$ gleiche Quantitäten senkrecht zu einander polarisierten Lichtes enthält; dieses ist der Fall, wenn man hat:

$$\frac{I_2}{I_1} = C \,.\, \tan^2 \alpha,$$

wo α den Winkel darstellt, welchen die Polarisationsebene des Polarisators P mit dem Hauptschnitt des Kalkspatrhomboëders einschliefst und C eine Konstante ist, welche folgende Werte hat:

für	die	FRAUNHOFERsche	Linie	$B =$ 1,0251
,,	,,	,,	,,	$D =$ 1,0256
,,	,,	,,	,,	$E =$ 1,0261
,,	,,	,,	,,	$F =$ 1,0266
,,	,,	,,	,,	$G =$ 1,0274

Fig. 23 zeigt eine Ansicht des WILDschen Spektrophotometers. Sämtliche Teile des Apparates werden von vier Säulen, *1*, *2*, *3* und *4*, getragen, welche auf einem T-förmigen Lineal T aufgeschraubt sind. Dieses Lineal ist mittelst eines Scharnieres B und einer Vertikalachse B' auf der Säule A mit Dreifufs befestigt, also im Horizont und in einer Vertikalebene drehbar.

Von den vier Säulen trägt *1* das Polariskop N, welches aus einem ungefähr fünfmal vergröfsernden, auf die Unendlichkeit eingestellten Fernrohr mit einer Doppelplatte aus Kalkspat vor dem Objektiv, einem andreaskreuzförmigen, justierbaren Fadenkreuz im Brennpunkte des letzteren und einem Nikol vor dem Okular gegen das Auge zu besteht.

Wie man sieht, ist das Polariskop N mit seinem Ansatz u nicht direkt in die am Ständer *1* befestigte Röhre O bis zum Anschlag u_1 eingeschoben, sondern zunächst in ein Zwischenstück D, welches seinerseits wieder in O eingeschoben ist. Dieses Zwischenstück D besteht aus zwei durch ein Charnier bei e verbundenen Teilen, von welchen der feste, im Rohre O steckende, ein fünffaches Prisma mit

gerader Durchsicht enthält, dessen brechende Kante horizontal ist, während der um eine horizontale Axe vermittelst der Mikrometerschraube ϱ verstellbare, das Polariskop *N* ent-

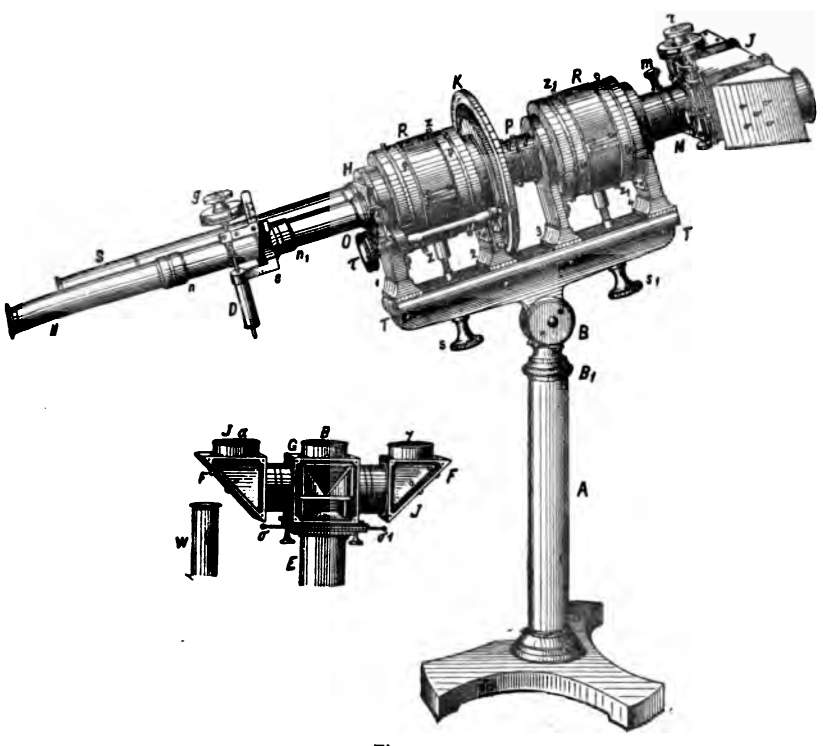


Fig. 23.

haltende, Teil auf die verschiedenen Teile des Spektrums central eingestellt werden kann.

Zwischen den Säulen *1* und *2* befindet sich in doppelter Metallfassung das Kalkspatrhomboëder *R*. In der inneren Röhre ist dasselbe mit Korken und einem Wachsgusse unveränderlich so befestigt, dafs seine beiden polierten Endflächen nahezu senkrecht zur Röhrenaxe gestellt sind, und

mit dieser Röhre ist dann das Rhomboëder in der äufseren Fassung durch seitliche, in der Zeichnung sichtbare äufsere Schrauben justierbar eingesetzt. Zwei Deckel mit passender centraler Öffnung, von welchen der eine fest, der andere drehbar und durch zwei hervorragende Schrauben klemmbar angebracht ist, dienen als Schutz für die Kalkspatflächen und halten seitliches Licht davon ab. Um das Rhomboëdergehäuse ist endlich noch eine Art Zaun *zz* gelegt, vermittelst dessen und der Schraube *s* dasselbe auf seinem Lager festgehalten wird.

Das zweite, zwischen den Säulen *3* und *4* in ganz gleicher Weise angebrachte Rhomboëder R_1 dient zu polarimetrischen Messungen und wird bei Benutzung des Instrumentes als Spektrophotometer durch eine leere entsprechend geformte Trommel ersetzt.

Die Säule *2* dient dem Teilkreis *K*, in dessen Axe nach hinten zu der Polarisator *P* (SENARMONTsches Prisma oder Polarisator nach HOFFMANN, beide mit geraden Endflächen) durch seitliche Schrauben justierbar ist, als Lager. Vermittelst des Knopfes *r* in der Nähe des Beobachters und eines am anderen Ende der Stange sitzenden Getriebes, das in ein Zahnrad am Kreis eingreift, kann der letztere samt Polarisator bequem um seine Axe gedreht werden. Die Kreisteilung aber ist am Nonius vermittelst des Fernrohres *S* auf der anderen Seite des Polariskops vom Beobachter abzulesen, ohne dafs er sich von seinem Platze zu erheben braucht.

Beim Ständer *3* ist eine achromatische Linse von 110 mm Brennweite in seine centrale Öffnung eingeschraubt, in deren Brennpunkt sich der Spalt befindet; dieser ist mit dem Ständer *4* verbunden. Derselbe trägt nämlich eine Messingröhre *M*, in welche die Röhre *E* (siehe die Nebenfigur) des

Reflexionsprismenapparates *II* einzuschieben und durch *m* leicht festzuklemmen ist. Eine Abschlufsplatte der Röhre *E* besitzt eine runde centrale Öffnung, vor welcher die durch die Schraube *c* in mefsbarer Weise beweglichen Schieber $\sigma\sigma_1$ einen horizontalen Spalt bilden. Darauf folgen in dem würfelförmigen Kasten *G* zwei auf einem Stuhl befestigte rechtwinkelige Glasprismen, die mit ihren Kanten in der Axe der Röhre *E* zusammenstofsen. In die seitlichen Röhrenansätze dieses Kastens sind zwei dreieckige Kasten *FF* eingeschoben, die ebenfalls rechtwinkelige, durch Schrauben justierbare Glasprismen enthalten. Die Öffnungen α, β, γ (wo β nach eventueller Entfernung des einen oder des anderen Prismas im Stuhl benutzt wird) sind durch Deckel verschliefsbar.

Durch seitliche Verschiebung des Spaltes $\sigma\sigma_1$ und entsprechende Verschiebung des Polariskopes *N* in derselben Richtung können, anstatt der zwei in dem Raume $\alpha\beta$ (Fig. 22) zusammenfallenden, senkrecht zu einander polarisierten Strahlenbüschel, zwei einander in β berührende getrennte Strahlenbündel dieser Art hergestellt werden, deren Intensitätsverhältnis ganz in der bisherigen Art durch Drehen des Polarisators verändert werden kann. Entfernt man dann die SAVARTsche Platte und den anderen Nikol *N*, so sieht man zwei einander berührende, von den Lichtquellen *I* und I_1 stammende, Spektren.

Wegen der Anordnung und Benutzung des Instrumentes in diesem Falle, sowie in Bezug auf die richtige Einstellung der einzelnen Teile derselben mufs auf die angeführte Veröffentlichung WILDs verwiesen werden.

---

5. Grundsätze für neue Methoden der quantitativen Spektralanalyse.

Die in den vorstehenden Abschnitten besprochenen Methoden der quantitativen Spektralanalyse gestatten, bei Benutzung vorzüglicher Apparate und Beobachtung einer Reihe von Vorsichtsmafsregeln, genaue Resultate zu erlangen. Um diese Methoden jedoch weiteren Kreisen zugängig und für Arbeiten im chemischen Laboratorium, sowie den Zwecken der Technik möglichst nutzbar zu machen, schien es wünschenswert, einfachere Hilfsmittel zu finden, durch die man vom Lichtabsorptionsvermögen einer Lösung auf die Konzentration derselben schliefsen könne. Wenn das Ziel, das wir uns gesteckt, zur Zeit auch noch nicht ganz erreicht ist, so wollen wir im Folgenden doch die Mittel und Wege beschreiben, durch welche man zu einer einfacheren Methode der quantitativen Spektralanalyse gelangen kann.

Es wurde gezeigt, dafs man bei den bisherigen Methoden der Spektrokolorimetrie die mefsbare Schwächung des Lichtes bewirkt entweder durch Veränderung der Breite der Eintrittsspalte, oder durch polarisierende Mittel, oder auch durch Zuhilfenahme von Rauchgläsern. Andererseits erlaubt bei Anwendung der gewöhnlichen kolorimetrischen Verfahren die Veränderung der Höhe einer Flüssigkeitssäule eine genaue Bestimmung der Konzentration einer Lösung. Diese Genauigkeit wird voraussichtlich noch gesteigert, wenn man nicht die gesamte Lichtmenge, welche durch eine im Kolorimeter befindliche Flüssigkeit geht, zur Messung benutzt, sondern nur eine bestimmte Spektralregion auswählt, die einerseits für die betreffende Substanz beson-

ders charakteristisch ist, für welche andererseits das beobachtende Auge die gröfste Empfindlichkeit besitzt. Durch diese Überlegung gelangt man dazu, anstatt durch den Doppelspalt oder durch polarisierende Mittel die Gröfse der Lichtschwächung in einer gefärbten Flüssigkeit direkt durch Veränderung der Länge der durchlaufenen Schicht zu bestimmen, wie solches in einem gewöhnlichen Kolorimeter ausgeführt wird.

Am einfachsten gestaltet sich die Ausführung dieses Gedankens, wenn man das gewöhnlich übliche Kolorimeter in Verbindung mit einem kleinen Spektroskop zur Anwendung bringt. —

Man hat mit dem gewöhnlichen Kolorimeter bisher immer nur zwei Flüssigkeiten gleichartiger Färbung miteinander verglichen und aus dem bekannten Gehalte der einen denjenigen der anderen bestimmen können. Wenn man aber das Licht, welches durch irgend eine im Kolorimeter befindliche, beliebig gefärbte Flüssigkeit fällt, spektroskopisch in seine Einzelfarben zerlegt, so ist es auch möglich, durch Vergleich mit dieser ersten, z. B. einer blauen Flüssigkeit, die Konzentration einer zweiten, z. B. einer roten, Lösung zu bestimmen. Hierdurch erweitert sich die Anwendbarkeit des Kolorimeters bedeutend, und es ist dasselbe auf einfachem Wege den Zwecken der quantitativen Spektralanalyse dienstbar zu machen.

Die Darlegungen des vorigen Abschnittes haben gezeigt, dafs jeder gefärbte Körper ein ganz bestimmtes, charakteristisches Lichtabsorptionsvermögen besitzt. Dieses ist für jede Spektralregion eine konstante Gröfse, welche man nach VIERORDT Absorptionsverhältnis nennt. Dasselbe kann auf spektralanalysischem Wege ermittelt werden; alle bis jetzt bekannten derartigen Bestimmungen von Ab-

sorptionsverhältnissen sind am Schlusse dieses Buches mitgeteilt, so weit uns dieselben zugänglich waren.

Nach dem folgenden Verfahren kann man alle gefärbten Körper bestimmen, deren Absorptionsverhältnis A für eine Spektralregion bekannt; das ist ja die Bedingung, welche erfüllt sein mufs, um eine quantative Absorptionsspektralanalyse ausführen zu können. Man bedient sich nun ebenso wie bei gewöhnlichen kolorimetrischen Arbeiten einer Normalflüssigkeit, jedoch ist zu bemerken, dafs man aus den im folgenden mitgeteilten theoretischen Gründen nur einer Normallösung für die Messung aller gefärbten Körper bedarf.

Von dieser Normallösung kennt man die Konzentration c, sowie aus früheren spektralanalytischen Untersuchungen das Absorptionsverhältnis A des in Lösung befindlichen Körpers für eine bestimmte, zur Beobachtung aus dem Gesichtsfeld abgegrenzte Spektralregion. Dann ist bekannterweise der Extinktionskoëffizient dieser Lösung

$$e = \frac{c}{A} \qquad 1)$$

Desgleichen kennt man für die zu untersuchende zweite Flüssigkeit das Absorptionsverhältnis A_1 für die gleiche Spektralregion. Die Konzentration c_1 derselben soll bestimmt werden und zwar aus dem sich durch Beobachtung ergebenden Verhältnis ihres Extinktionskoëffizienten e_1 zu dem Extinktionskoëffizienten der ersten Flüssigkeit. Die Extinktionskoëffizienten e und e_1 sind allerdings Gröfsen, welche sich auf die Anwendung einer Flüssigkeitsschicht von 10 Millimeter Dicke beziehen. Das Verhältnis derselben zu einander bleibt jedoch dasselbe, ob man die Flüssigkeiten in 10 mm, 10 cm oder 10 dcm dicker Schicht

untersucht, oder in einer Schicht von irgend welcher Dicke. Deshalb ist man auch im stande, dieses Verhältnis festzustellen, indem man die in 100 Teile geteilten Mefscylinder des gewöhnlichen Kolorimeters dazu benutzt.

Man fülle also die Normalflüssigkeit in den einen, die zu untersuchende Lösung in den anderen Cylinder des Spektro-Kolorimeters. Die Spektralregion, welche man zur Untersuchung benutzen will, sei gewählt und abgegrenzt. Die Helligkeit in den beiden Hälften des Gesichtsfeldes wird nun verchieden sein; sie wird gleich gemacht, indem man aus dem der dunkleren Hälfte des Gesichtsfeldes entsprechenden Cylinder Flüssigkeit so lange ab lässt, bis gleiche Helligkeit eingetreten ist. Dann bewirken die beiden verschieden gefärbten Flüssigkeiten gleiche Extinktion in der vorliegenden Spektralregion; es wird solches bewirkt durch die verschiedenen Flüssigkeitshöhen h und h_1, und das umgekehrte Verhältnis dieser beiden Höhen ist gleich dem Verhältnis der Extinktionskoëffizienten e und e_1 der beiden Flüssigkeiten; die Flüssigkeitshöhen sind umgekehrt proportional der Extinktionskoëffizienten, d. h. je geringer die Höhe den Flüssigkeitssäule ist, welche dieselbe Extinktion ausübt, desto gröfser ist ihr Extinktionskoëffizient.

Man findet also durch Ablesung der Höhen der beiden Flüssigkeitssäulen

$$\frac{e}{e_1} = \frac{h_1}{h} \qquad 2)$$

Da der Extinktionskoëffizient e der Normallösung für die benutzte Region bekannt ist, und die Gröfsen h_1 und h durch den Versuch bestimmt wurden, so ergiebt sich das gesuchte

$$e_1 = e\frac{h}{h_1} \qquad 3)$$

Es ist fernerhin die physikalische Konstante, das Lichtabsorptionsverhältnis A_1 des zu untersuchenden Körpers bekannt, wonach sich entsprechend der für die Normallösung giltigen Gleichung 1)

$$e_1 = \frac{c_1}{A_1},$$

$$c_1 = e_1 A_1 = e\frac{h}{h_1} . A_1 \qquad 4)$$

ergiebt.

Da es überflüssig ist, den Extinktionskoëffizienten e der Normalflüssigkeit aus den Gröfsen c und A zu berechnen, so kann man bequemer die Extinktionskoëffizienten durch die Absorptionsverhältnisse ersetzen und erlangt so durch Benutzung der Formel 1) die einfache Beziehung

$$c_1 = c . \frac{A_1}{A} . \frac{h}{h_1}$$

Hier erscheint demgemäfs die gesuchte Konzentration einer Lösung ausgedrückt durch die Konzentration einer anderen Lösung, die Absorptionsverhältnisse beider Lösungen für einen bestimmten Spektralbezirk, wie solche in den Tabellen am Ende dieses Buches enthalten sind, und durch die Höhen der Flüssigkeiten in den beiden Kolorimeter-Cylindern, bei Einstellung derselben auf gleiche Helligkeit in dem beobachteten Spektralbezirke.

Diese spektrokolorimetrische Methode ist den gleichen Zwecken nutzbar zu machen, denen die oben beschriebenen Methoden der quantitativen Spektralanalyse dienen.

Die Meſsvorrichtungen zur Bestimmung der Lichtabsorption, der Doppelspalt einerseits, die polarisierenden Mittel andererseits, sind hier ersetzt durch zwei gewöhnliche Kolorimetercylinder. Man erhält hierdurch einen Apparat der nebenstehenden Form (Fig. 24), welcher im unteren Teile aus einem gewöhnlichen WOLFFschen Kolorimeter besteht, auf welches oben, anstatt einer Beobachtungslupe ein geradsichtiges Spektroskop S mit Meſsvorrichtungen M angebracht ist. Wie aus der Figur ersichtlich, besitzt dasselbe einen Okularschieber mit Spalt und Fadenkreuz, und es kann durch eine Schraubenbewegung in meſsbarer Weise das ganze Spektrum durch das Fadenkreuz, beziehungsweise durch den Okularspalt geschoben werden. So kann man eine bestimmte Region aus dem Spektrum abgrenzen, für welche die Absorptionsverhältnisse A und A_1 der Normal-, beziehungsweise der zu analysierenden Lösung bekannt sind. Man stellt dann durch Ablassen der Flüssigkeiten auf gleiche Helligkeit ein und berechnet die gesuchte Konzentration nach der Formel:



Fig. 24.

$$c_1 = c . \frac{A_1}{A} \frac{h}{h_1}$$

Von den gewöhnlichen kolorimetrischen Methoden unterscheidet sich die obige dadurch, dafs man, wie bei allen spektrokolorimetrischen Verfahren, das Absorptionsverhältnis des zu bestimmenden Körpers kennen mufs. Dagegen ist es bei diesem Verfahren nicht wie in der eigentlichen Kolorimetrie erforderlich, für jeden Körper, den man bestimmen will, eine besondere Normallösung derselben Verbindung vorrätig zu haben oder herzustellen, indem man beispielsweise durch Vergleich mit einer blaugrünen Normallösung die Konzentrationen von Lösungen der verschiedensten Färbung bestimmen kann. Schraubt man das Spektroskop ab und ersetzt es durch eine Lupe, so kann man dasselbe Instrument als gewöhnliches Kolorimeter benutzen, ebenso wie dann das entfernte geradsichtige Spektroskop vermöge seiner Mefsvorrichtung auch zur genaueren qualitativen spektroskopischen Untersuchung von gefärbten Lösungen geeignet ist.

Von den anderen quantitativ spektralanalytischen Verfahren unterscheidet sich das beschriebene dadurch, dafs es einen bedeutend einfacheren Apparat zur Ausführung erfordert. Nicht zu übersehen ist jedoch, dafs bei dieser Methode stärkere Lichtverluste stattfinden als vor allem bei der Doppelspaltmethode. Jedenfalls mufs man bei diesem Verfahren mit ziemlich verdünnten Lösungen arbeiten, wodurch hier im Verhältnis kein so grofser Fehler hervorgerufen wird, da das Licht bei dieser Methode 1—2 Decimeter Schichtendicke, bei den früheren Methoden nur 1 cm Dicke der Flüssigkeit durchstrahlen mufs. Hat man starke Lichtquellen zur Verfügung wie direktes Sonnenlicht oder, wie in den meisten Fabriken, elektrisches Licht, so kann

man mit konzentrierteren Lösungen arbeiten, und es entsprechen gleichen Differenzen in der Flüssigkeitshöhe gröfsere Unterschiede in der Lichtintensität, weshalb in diesem Falle die Messungen genauer werden.

Über die weitere Verwendbarkeit dieser quantitativen spektralanalytischen Methode in der Technik fehlt uns, da das Verfahren noch neu ist, naturgemäfs zur Zeit eingehendere Erfahrung.

Man kann nun auf dem angedeuteten Wege noch weiter gehen. Die irgendwie gefärbte Normalflüssigkeit hat offenbar nur den Zweck, eine Lichtschwächung hervorzurufen, welche einerseits gleich der durch die zu untersuchende Lösung bewirkten Absorption ist, andererseits aus dem für die Normalflüssigkeit bekannten Absorptionsverhältnis und aus ihrer Dicke genau ziffernmäfsig dargestellt werden kann. Die Anwendung dieser Methode wird nun aber noch bequemer, wenn man diese Normalflüssigkeit, welche doch immer erst in Bezug auf ihre Konzentration mit grofser Genauigkeit hergestellt werden mufs, ersetzt durch einen Glaskörper, dessen Absorption unveränderlich dieselbe bleibt und ein für allemal bestimmt ist. Um dessen Absorptionswirkung beliebig verändern zu können, mufs man ihm wie der Normalflüssigkeit verschiedene Dicken geben, d. h. ihn keilförmig und verschiebbar machen. Es würde sich hierzu im allgemeinen ein Keil aus irgendwie gefärbter Glasmasse eignen, sofern man nur in ihrer Masse gleichmäfsig gefärbte Gläser erhalten kann. Am einfachsten bedient man sich jedoch zu diesem Zwecke des Rauchglases.

Das zur Ausführung dieser Methode dienende Spektrokolorimeter ist in Fig. 25 dargestellt. Das durch den Spiegel *S* reflektierte Licht wird nach oben durch zwei

kleine Glasgefäfse G_1 und G_2 geworfen. Diese Gefäfse bestehen aus einem dickwandigen genau 1 cm langen Glasrohre, welches unten und oben eben abgeschliffen ist. An die Unterseite dieser Rohre werden durch eine aufschraubbare Fassung, welche zugleich als Fufs dient, planparallele Glasplatten dicht schliefsend geprefst. Die Gefäfse werden gefüllt, so dafs die Flüssigkeit in einer Kuppe sich über den Rand erhebt, und dann von der Seite her die in der Figur sichtbaren vier eckigen planparallelen Glasplatten übergeschoben. Hierdurch wird die überschüssige Flüssigkeit entfernt und die Länge der Flüssigkeitssäule zwischen der unteren und oberen Glasplatte ist genau 1 cm.

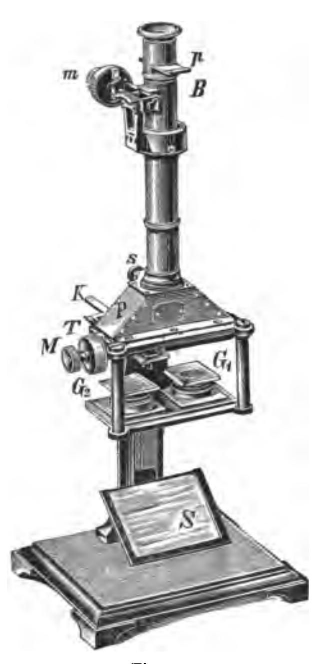


Fig. 25.

Das Glasgefäfs G_1 wird mit der Lösung gefüllt, deren Konzentration bestimmt werden soll, das Gefäfs G_2 mit dem Lösungsmittel, so dafs die in G_1 mehr ausgeübte Absorption einzig und allein von der in Lösung befindlichen Substanz herrührt. Das aus G_1 austretende Strahlenbündel wird also dunkler sein, als das aus G_2 kommende. Um dieses letztere in gleichem Mafse abschwächen zu können, ist in seinen Weg der Rauchglaskeil K eingeschaltet; derselbe kann durch die Mikrometerschraube M mefsbar be-

wegt werden, um die richtige Schwächung des Lichtes hervorzubringen. Da der Rauchglaskeil in seinen verschieden dicken Teilen eine verschiedene Glasdicke besitzt, so wird die Absorption nicht nur infolge der Dicke der Schicht färbender Substanz, sondern auch durch die Dicke des Glases selbst beeinflufst. Um den hieraus entspringenden, wenn auch nur geringen Fehler, sowie die ablenkende Wirkung des Keiles zu beseitigen, ist der Rauchglaskeil mit einem entgegengesetzt gerichteten Keil von farblosem Glase verkittet. Demzufolge bilden beide Keile zusammen eine planparallele, überall gleich dicke Glasplatte, deren Absorption von einem zum anderen Ende nur durch die Menge färbender Substanz zunimmt, Die Umdrehungen der Schraube M (also die Stellung des Keiles) können an einer auf K angebrachten Teilung, die Hundertel an der geteilten Trommel T abgelesen werden. Die planparallele Platte, in welcher sich der Rauchglaskeil befindet, verursacht aber noch einen Reflexionsverlust beim Durchtritt des Lichtes durch ihre beiden äufseren Flächen. Damit nun die aus G_1 kommenden Lichtstrahlen den gleichen Lichtverlust erleiden, wie einen solchen die aus G_2 austretenden Strahlen schon durch Reflexion an der Rauchglasplatte erfahren, so ist neben dem Keil K über G_1 eine planparallele Platte aus weifsem Glase eingeschaltet.

Die durch den Rauchglaskeil beziehungsweise die planparallelle Glasplatte hindurchgegangenen Strahlen gelangen nun in den Prismenkörper P, welcher, wie solches bei dem gewöhnlichen Kolorimeter bereits beschrieben wurde, die aus den beiden Gefäfsen G_1 und G_2 kommenden Lichtbündel vereinigt. Sie fallen nebeneinander gelagert auf einen Spalt, dessen Breite durch die Schraube s reguliert werden kann. Auf diesem Spalte baut sich in bekannter

Weise ein Spektroskop mit gerader Durchsicht auf. Das Okular des Beobachtungsrohres *B* enthält einen Schieber, durch welchen das Spektrum bis auf einen schmalen, der Beobachtung zu unterwerfenden Bezirk abgeblendet werden kann. Das ganze Beobachtungsfernrohr ist durch die Mikrometerschraube *m* in mefsbarer Weise zu bewegen, so dafs jede Stelle des Spektrums in die Mitte des Gesichtsfeldes gebracht werden kann.

Das Spektrum erscheint also beim Sehen durch das Instrument in zwei Hälften geteilt. Das rechtsseitige Spektrum rührt von Strahlen her, welche aus dem Cylinder G_1 kommen, die das linksseitige bildenden Strahlen entstammen dem Cylinder G_2. Erstere können betrachtet werden als nur geschwächt durch die unbekannte, zu bestimmende Absorption der im Cylinder G_1 in Lösung befindlichen Substanz, letztere als nur durch den Rauchglaskeil *K* beeinflufst, da alle sonst vorkommenden Lichtverluste beide Spektren in vollkommen gleichem Mafse treffen.

Durch Bewegen der Mikrometerschraube *M* läfst sich nun der Rauchglaskeil so einstellen, dafs beide Spektren gleich hell erscheinen, so dafs also die Absorption der in G_1 befindlichen Substanz gleich der Absorption der wirksamen Stelle des Rauchglaskeiles, also auch die beiden entsprechenden Extinktionsmofficienten gleich sind. Den Extinktionskoëffizienten der betreffenden Stelle des Rauchglaskeiles findet man entweder durch direkte Ablesung an der Trommel *T*,[1] oder falls letztere nur mit einer gleichmäfsigen Einteilung in 100 Teile versehen ist, indem man

---

[1] In diesem Falle ist der Apparat natürlich nur für Messungen in einer Region geeignet, was in manchen technischen Fällen vielleicht genügen wird.

den abgelesenen Trommelteil mit einer Konstanten multipliziert; die Ableitung derselben ist im folgenden gegeben.

Da alle Lichtverluste, die nicht von der gefärbten Substanz in der Lösung oder im Rauchglaskeil herrühren, durch die Anordnung des Instrumentes von vornherein und für alle Fälle dieselben sind für die Strahlen, welche durch die Gefäfse G_1 und G_2 gehen und in das Okular gelangen, so ist also bei Einstellung des Keiles auf gleiche Helligkeit beider Hälften des Gesichtsfeldes die Helligkeit I' der aus dem Gefäfse G_1 kommenden Strahlen gleich der Helligkeit der aus dem Rauchglaskeil K tretenden Strahlen zu setzen.

Nach den bereits entwickelten und mehrfach benutzten Gesetzen der Absorption ist der Extinktionskoëffizient der gelösten Substanz in dem Cylinder G_1, da dessen Länge der Einheit gleich gemacht ist, einfach ausgedrückt

durch $e = -\lg I'$

Die Helligkeit I' wird aber empirisch ermittelt aus dem vorher genau festgestellten Absorptionsvermögen des Rauchglaskeiles und der Dicke des Keiles an der in Betracht kommenden Stelle. Wird die Helligkeit der auf den Keil fallenden Strahlen $= 1$ gesetzt, so ist

$$I' = a^d$$

Hierin bedeutet bekanntlich a den Absorptionsfaktor beim Durchgange des Lichtes durch die Einheit der Dicke des Rauchglaskeiles, d die in dieser Einheit ausgedrückte Dicke selbst.

Es wird also jetzt der Extinktionskoëffizient durch die auf den Rauchglaskeil bezogenen Gröfsen a und d dargestellt durch den Ausdruck

$$e = -\lg a^d = -d \lg a.$$

Nun kann man anstatt der Dicke d des Keiles an einer bestimmten Stelle auch die Entfernung l dieser Stelle von dem Scheitel des Keiles und dem Keilwinkel α einführen, wo $d = l \tan \alpha$, so dafs man hat

$$e = -\, l \tan \alpha \lg a.$$

In diesem Ausdrucke sind α und a dem Rauchglaskeil eigentümliche und unveränderliche Gröfsen, das Produkt $-\tan \alpha \lg a$ ist also eine Konstante, welche, da a ein echter Bruch ist, einen positiven Wert hat; bezeichnet man sie mit C, so ist

$$e = C \,.\, l.$$

Die Konstante C hat, da sie von a abhängt, für die verschiedenen Teile des Spektrums einen verschiedenen Wert, während sie für einen und denselben Bezirk, wie gezeigt wurde, konstant ist. Die Gröfse l wird unmittelbar an der Teilung K und der Trommel T des Keiles abgelesen, so dafs sich der Extinktionskoëffizient e der zu untersuchenden in dem Cylinder G_1 befindlichen Lösung auf einfache Weise ergiebt.

Bestimmung der Konstante C.

Die Gröfse der Konstante C kann ermittelt werden durch genaue Messung des Winkels α des Rauchglaskeiles und Ermittelung des Wertes des Absorptionsfaktors a der färbenden Substanz des Rauchglases für die verschiedenen Regionen des Spektrums. Letztere Bestimmung kann mittelst irgend eines Spektrophotometers ausgeführt werden, welches Resultate von genügender Genauigkeit gestattet.

Ein anderer Weg zur Bestimmung der Konstanten C ist der, dafs man das Gefäfs G_1 mit einer Normallösung füllt, deren Extinktionskoëffizient e für alle Teile des Spek-

Spektrums vorher genau ermittelt worden ist, und dann durch Einstellung des Rauchglaskeiles beide Hälften des Gesichtsfeldes auf gleiche Helligkeit bringt. Aus der Gleichung

$$e = C.\,l$$

ergiebt sich dann einfach die Gröfse C.

Anstatt der Absorption des Rauchglases hat man bei dieser Methode die Absorption der Normallösung über das ganze Spektrum mittelst eines Spektrophotometers zu bestimmen. Man umgeht aber hierbei die Messung des Keilwinkels α, und diese letztere Methode bietet noch folgenden Vorteil. Wenn man in einer sich zu diesem Zwecke eignenden Normallösung die Extinktionskoëffizienten bestimmt hat, so bietet die Anwendung einer solchen Normallösung die Möglichkeit, jederzeit die Gröfse der Konstante C zu kontrollieren, also die unveränderte Beschaffenheit der optischen Teile des Instrumentes festzustellen, beziehungsweise durch Veränderung der bei den Messungen zu benutzenden Gröfse C etwaigen Veränderungen des Instrumentes Rechnung zu tragen. Wenn letztere auch nicht zu erwarten sind, so ist eine derartige Kontrolle, namentlich wenn das Instrument vielleicht lange Zeit aufser Benutzung gewesen ist, doch sehr wünschenswert.

Soll zu bestimmten Untersuchungen stets nur ein einziger Bezirk des Spektrums bei der Analyse benutzt werden, so kann durch geeignete Wahl der Gröfse der Keilbewegung die Konstante $C = 1$ gemacht werden, so dafs

$$e = l$$

wird und man direkt den Extinktionskoëffizienten an der Teilung ablesen kann.

Anwendungen dieses Apparates sind sehr einfach durchführbar; auf dieselben ist im folgenden Abschnitt hingewiesen.

---

6. Anwendungen der spektrokolorimetrischen Methoden.

Nachdem im vorhergehenden die Methoden der quantitativen Spektralanalyse beschrieben, sowie ein Weg gezeigt worden, auf dem man zur Durchführung spektrokolorimetrischer Messungen unter Benutzung einfacherer instrumenteller Hilfsmittel gelangen kann, sollen im folgenden die Erfahrungen mitgeteilt werden, welche wir bei Anwendung der spektrokolorimetrischen Methoden in den letzten Jahren machten, sowie das zusammengefafst werden, was man über die quantitative Verteilung der Lichtabsorption in den Spektren gefärbter Körper bis jetzt weifs.

Längere Erfahrung über die Verwendbarkeit der zuletzt beschriebenen, neueren Methoden der Spektrokolorimetrie fehlen uns naturgemäfs. Das Spektrokolorimeter (Fig. 24 des voraufgegangenen Abschnittes), sowie das Rauchglaskeil-Kolorimeter (Fig. 25 desselben Abschnittes) haben allerdings beide den nicht zu übersehenden Nachteil, dafs sie Instrumente sind, in denen gröfsere Lichtverluste schon im Apparate selbst stattfinden, beträchtlichere Verluste, als bei Spektrophotometern mit VIERORDTschem Doppelspalt. Hat man Sonnenlicht oder elektrisches Licht zur Verfügung, so werden die neuen Methoden jedoch sicher in manchen technischen Fällen besonders vorteilhaft zu verwenden sein. Man kann die Bestimmung von Ex-

tinktionskoëffizienten gefärbter Lösungen auf diese Weise mit einfacheren und somit wohlfeileren Apparaten ausführen, sowie ferner das Spektrokolorimeter Fig. 24, beziehungsweise das Rauchglaskeil-Kolorimeter noch auf einfachere Art, als oben beschrieben, zu technischen Bestimmungen verwenden.

Arbeiten mit dem Rauchglaskeil-Spektrokolorimeter.

Gilt es Lösungen von stets der gleichen Färbung herzustellen, wie bei der Bereitung von Farbstofflösungen konstanten Gehaltes, bei der Bierfabrikation, bei der Herstellung von Zuckerfarben u. s. w., so bringt man zunächst die Normallösung[1] in das Gefäfs G_1 des Rauchglaskeil-Kolorimeters und stellt durch Drehung der Trommel T und somit Verschieben des Keiles beide Hälften des Gesichtsfeldes auf gleiche Helligkeit ein. Zu diesem Zwecke hat man zuvor durch Bewegen der Mefsvorrichtung m den Teil des Spektrums in das Gesichtsfeld gerückt, dessen Farbe derjenigen der zu untersuchenden Flüssigkeit am meisten gleicht. Man notiert dann, dafs in dieser bestimmten Spektralregion — ausgedrückt in Trommelteilen m des Appartes — die herzustellende Farbstofflösung stets eine derartige Lichtabsorption ausüben soll, dafs der Rauchglaskeil bis zum Trommelteil T in den Apparat hinein geschoben werden mufs. Das sind zwei Gröfsen, die jederzeit an demselben Apparat wieder einstellbar sind und die in einer Reihe von Fällen ein für allemal ermittelt werden können. Es werden sich für die gleichen Fälle bei Benutzung verschiedener Apparate schwankende Werte ergeben, je nachdem die Gröfse des Keilwinkels und diejenige

[1] Welche eine Lösung bekannter Konzentration derselben gefärbten Substanz ist, die in einer anderen Flüssigkeit ermittelt werden soll.

der Keilbewegung gewählt, sowie je nachdem die Intensität der Rauchglasfärbung ist. Deshalb ist es auch ohne Nutzen, hier bestimmte Zahlenwerte aufzuführen. Man kann sich jedoch leicht für den zu benutzenden Apparat die gesuchten Konstanten m und T nach obigem selbst bestimmen; das Instrument ist dann stets zur Farbebestimmung derjenigen Flüssigkeit, für welche die Gröfsen m und T ermittelt wurden, verwendbar, ohne dafs eine fernere Benutzung einer Normallösung oder die Bestimmung von Extinktionskoëffizienten oder Absorptionsverhältnissen erforderlich wäre. Da im Spektrum die verschiedensten Farben zur Verfügung stehen, so ist das Rauchglaskeil-Kolorimeter auch für die technische Farbbestimmung der verschiedenst gefärbten Lösungen verwendbar. Mufs der Keil bei Untersuchung einer Flüssigkeit, welche die Farbe der Normallösung haben soll, um mehr als T Trommelteile in den Apparat hineingeschoben werden, so ist die Lösung zu konzentriert in Bezug auf den Farbstoffgehalt; ist der gefundene Trommelteil bei Einstellung auf gleiche Helligkeit im Gesichtsfeld kleiner als T, so ist die Lösung zu verdünnt. Die Gröfse der Differenz von T ist zugleich ein Anhaltspunkt für die Abweichung der Farbe, also auch der Konzentration der untersuchten Flüssigkeit von derjenigen der Normallösung.

Arbeiten mit dem Universalspektralapparat. [1]

Zu exakten Arbeiten auf dem Gebiete der Spektrophotometrie bedient man sich am besten der Doppelspalt-

[1] Insofern als der Universalspektralapparat in seiner Zusammenstellung zu quantitativen Analysen ein Spektrophotometer mit symmetrischem Doppelspalt darstellt, gelten die im Folgenden gegebenen Vorschriften ganz allgemein für alle derartigen Apparate.

methode, oder einer der besseren Polarisationsspektrophotometer. Wir ziehen das VIERORDTsche Verfahren den Polarisationsmethoden entschieden vor, da dasselbe einfacher ist und nach unseren Erfahrungen bessere Resultate liefert. Es wurde schon darauf hingewiesen, dafs bei den Polarisationspektrophotometern eine verhältnismäfsig grofse Lichtmenge im Apparate verloren geht, dafs man deshalb mit verdünnteren Lösungen arbeiten, oder bei gröfserer Spaltweite messen mufs; in beiden Fällen werden die Resultate ungenauer. Auch hatte der Eine von uns während einer Reihe von Semestern bei Abhaltung eines Praktikums »für Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie« oft Gelegenheit zu der Beobachtung, dafs auch von Anderen nach der Doppelspaltmethode die Konzentration einer Lösung spektrokolorimetrisch genauer bestimmt wird, als mit einem Polarisationsspektrophotometer.

Um überhaupt gute Resultate bei spektrokolorimetrischen Bestimmungen gefärbter Flüssigkeiten zu erhalten, mufs man eine Reihe von Vorsichtsmafsregeln beobachten, die wir im folgenden mitteilen möchten. Manche Punkte, auf die man beim Arbeiten nach Polarisationsmethoden zu achten hat, sind auch bei der VIERORDTschen Methode zutreffend. Da letztere in der Analyse, wie in der Technik die gröfsere Anwendung und Verbreitung gefunden hat, so nehmen wir vornehmlich auf die Doppelspaltmethode Bezug und teilen folgende Bemerkungen zum Arbeiten mit dem oben beschriebenen Universalspektrlaapparat mit.

Justierung des Apparates.

Vor Beginn der eigentlichen Messung mufs geprüft werden, ob die Beleuchtungslampe *B* genau in der Verlängerung des Spaltrohres *R* aufgestellt ist. Dann drehe

man die Mefstrommeln t_1 und t_2 des symmetrischen Doppelspaltes langsam zu und beobachte, ob in demjenigen Augenblick, in welchem aus dem Spektrum alles Licht ausgelöscht wurde, auch die Trommeln genau auf *o* eingestellt waren. Dieses kann eventuell nicht zutreffen, wenn zuvor der Spalt unvorsichtig behandelt und die Schrauben etwa über *o* zugedreht waren. Um eine solche Unregel-

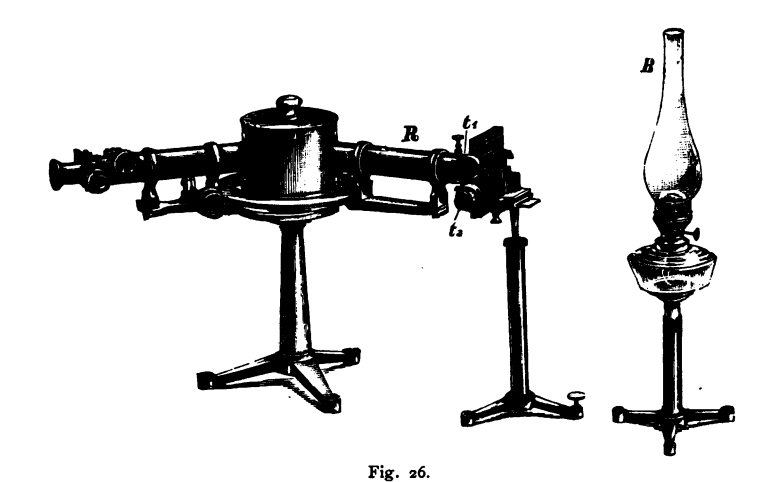


Fig. 26.

mäfsigkeit selbst wieder ausgleichen zu können, ist die Teilung der Trommeln nur auf einem aufgezogenen Ring angebracht; dieser ist durch eine Druckschraube an der Trommel festgehalten. Sollte also bei vorsichtiger Einstellung auf vollständige Dunkelheit die Trommeleinteilung nicht auf *o* einstehen, so löse man die Druckschraube, verschiebe den Ring mit Teilung, bis *o* auf dem *o* Strich der Noniusteilung einsteht, und ziehe die Druckschraube vorsichtig wieder an. Auch die Temperatur des Apparates ist von Einflufs auf das Schliefsen der Spaltöffnungen bei

bestimmter Trommelstellung; aus diesem Grunde, wie aus manchem anderen ist die Innehaltung einer mittleren Zimmertemperatur (14—20° C.) wünschenswert.

Aufstellung der Beleuchtungslampe und des Absorptionsgefässes.

Die in der Verlängerung des Kollimatorrohres befindliche Lampe *B* soll so gestellt sein, dafs sie beide Spalthälften gleich hell beleuchtet. Hierzu mufs sich die Mitte der Flamme ebenso hoch wie die Berührungsfläche der beiden Spalthälften befinden,[1] sowie die Flamme so gestellt sein, dafs die breite Fläche derselben nicht senkrecht zur Axe des Kollimatorrohres steht, sondern sich in einer Ebene befindet, welche parallel ist der Richtung des Spaltrohres. Ob dann in der Tat beide Spalthälften gleich hell beleuchtet sind, prüft man am besten in der Weise, dafs man die eine Spalthälfte z. B. auf 20 Trommelteile Weite einstellt und dann die andere Hälfte des Spaltes verengt, oder erweitert, bis im Gesichtsfeld oben und unten gleiche Helligkeit herrscht. Hat man die zweite Trommel dann auch auf den Teilstrich 20 einstehen, dann sind beide Hälften gleich hell beleuchtet.

Beim Füllen des Absorptionsgefäfses mit der zu bestimmenden Flüssigkeit mufs Sorgfalt darauf verwendet werden, dafs kein Luftbläschen, im besonderen zwischen den inneren Wandungen des Gefäfses und den Flächen des Glaswürfels, haften bleibt. Ist dieses doch der Fall, so taucht man einen trockenen Platindraht in die Flüssigkeit und entfernt die Blasen durch Berührung mit dem Draht. Wässerige Lösungen können im offenen Gefäfs (Fig. 27)

[1] Zu diesem Zwecke ist die Höhe der Lampe durch geeignete Vorrichtung am Fufs derselben regulierbar.

untersucht werden, alkoholische, ätherische und andere Lösungen, die mittelst eines leichter flüchtigen Lösungsmittels hergestellt wurden, müssen zur Analyse in ein oben verschliefsbares Absorptionsgefäfs gebracht werden; ein solches ist in Figur 28 dargestellt.

Das Absorptionsgefäfs wird auf einem Mikrometerstativ (Fig. 29) derartig aufgestellt, dafs die Oberfläche des im Gefäfs befindlichen Glaswürfels horizontal ist und die



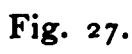


Fig. 27.



Fig. 28.

Projektion dieser Fläche im Spektralapparat möglichst einer Linie gleicht. Ist dieses nicht der Fall, so sieht man ein breites schattenförmiges Band horizontal durch das Spektrum gehen, und man verringert die Breite desselben mehr und mehr durch Horizontalstellung der Würfeloberfläche. Dieses kann bewirkt werden durch Herein- oder Herausschrauben der Schraube s_1 am Fufs des Statives.

Ist die Projektion der Würfelfläche möglichst nahe einer Linie gebracht, so mufs man diese Linie zusammenfallen lassen mit der Trennungslinie der beiden Spalthälften. Um letztere deutlich erkennen zu können, stellt man zunächst die Spalthälften verschieden weit ein und hebt, beziehungs-

weise senkt durch Drehen der Schraube s_2 des Mikrometerstatives das ganze Gefäfs, während man zugleich im Spektralapparat beobachtet, bis die beiden Linien zusammenfallen. Eventuell mufs man durch Drehung der Schraube s_3 das Gefäfs seitlich noch um ein Geringes heben oder senken, um die Oberfläche des Würfels vollständig in eine horizontale Ebene zu bringen.

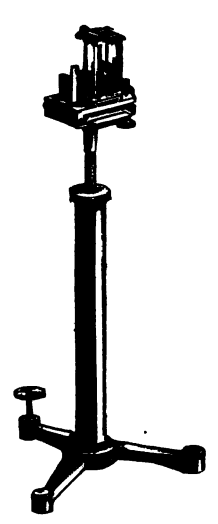


Fig. 29.

Schliefslich ist zu bemerken, dafs das Absorptionsgefäfs möglichst nahe dem Spalte aufgestellt werden soll, damit die Entfernung desselben von der Kollimatorlinse möglichst gleich derjenigen des Spaltes von dieser Linse ist; nur in diesem Falle sieht man die Projektion der Würfeloberfläche und die Trennungslinie der beiden Spalthälften im Beobachtungsfernrohr gleichzeitig scharf. Um dieses zu ermöglichen, mufs der Doppelspalt an seiner Vorderfläche ganz glatt sein, es dürfen keinerlei Schrauben über die Ebene der Spaltschneiden hinausragen.

Benutzung des Okularschiebers mit Fadenkreuz und Okularspalt.

Das Fadenkreuz dient dazu, um einen Ort bestimmter Wellenlänge im Spektrum zu fixieren. Zu diesem Zwecke ist der Apparat auf Wellenlängen zu tarieren, indem man eine gröfsere Anzahl von Sonnenlinien in das Fadenkreuz durch Bewegen der Schraube r_1 einstellt. Die Lage der Linien wird an der Fernrohrbewegung in ganzen Umdrehungen (l_1) der Schraube und den eingestellten

Trommelteilen r_1 abgelesen. Die Wellenlänge der eingestellten Linie wird aus den ÅNGSTRÖMschen Tafeln[1] entnommen, welche diesem Buche in getreuer Nachbildung angefügt sind, und so die Trommelteile auf Wellenlängen, eventuell durch Interpolation, tariert.

Da das Fadenkreuz auch durch Bewegung der Schraube r_2 am Okularschieber verschoben werden kann, so ist es

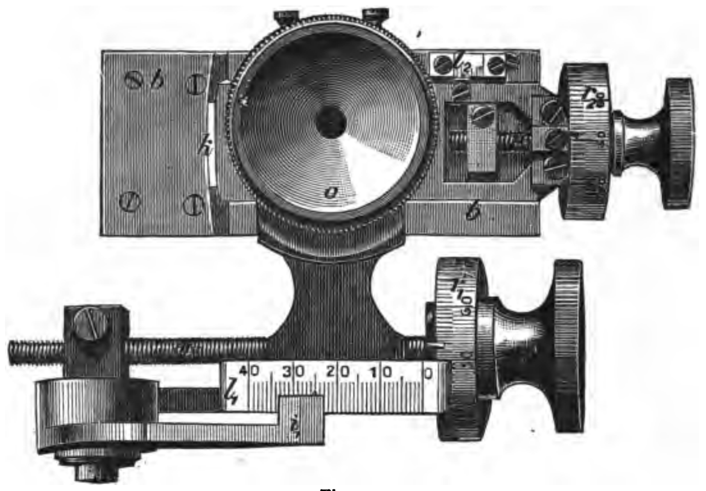


Fig. 30.

unbedingt erforderlich, die Okularschieberbewegung (l_2 und r_2) auf *o* einzustellen, bevor man durch die Bewegung l_1 und r_1 das Fadenkreuz auf irgend einen Punkt des Spektrums einstellt. Bei dieser Stellung des Kreuzes befindet sich dasselbe zugleich in der Mitte des Gesichtsfeldes, falls man den Okularschieber von rechts nach links in das Beobachtungsfeld hinein geschoben hat, bis der Bewegung durch ein Widerlager eine Grenze gesetzt wurde.

[1] ÅNGSTRÖM, *Recherches sur le spectre solaire,* Upsala, 1868.

Verschiebt man hierauf den Okularschieber von links nach rechts, bis abermals die Bewegung durch ein Widerlager gehemmt wird, so ist das Gesichtsfeld dunkel, da bei Einstellung von l_2 und r_2 auf o der Okularspalt gerade geschlossen wurde, und jetzt der geschlossene Spalt das Spektrum verdeckt. Der Apparat ist so eingerichtet, dafs die Berührungslinie der beiden geschlossenen Spaltbacken durch denselben Punkt geht, auf den zuvor die Mitte des Fadenkreuzes eingestellt war. Ist der Okularspalt ein symmetrischer und öffnet man nach Hineinschieben des Spaltes in das Fernrohr denselben durch die Bewegung l_2, r_2, so besitzt das Licht der aus dem Spektrum abgegrenzten Spektralregion direkt eine mittlere Wellenlänge, wie sie durch die vorhergegangene Einstellung des Fadenkreuzes mittelst der Bewegung l_1 und r_1 angezeigt wurde. Öffnet sich der Spalt unsymmetrisch, so bleibt die linke Seite k auf dem soeben bezeichneten Pnnkte stehen und man kann die rechte Seite des Spaltes beliebig weit in mefsbarer Weise durch die Schraube r_2 nach rechts bewegen.

Bei spektrokolorimetrischen Bestimmungen gefärbter Flüssigkeiten ist es erforderlich, ganz bestimmte Spektralbezirke aus dem Gesichtsfeld des Beobachtungsfernrohres herauszuschneiden, da ein bestimmtes Absorptionsverhältnis A nur für einen bestimmten Bezirk im Absorptionsspektrum eines Körpers giltig ist. Man giebt deshalb die Grenzen der aus dem Spektrum herausgeschnittenen Region in Wellenlängen an (z. B. λ 523,1 — λ_1 518,7), oder man bezieht die Lage der Ränder der abgegrenzten Spektralregion direkt auf die Lage der benachbarten Hauptlinien des Sonnenspektrums; in letzterem Falle denkt man sich die Zwischenräume zwischen den Linien A, a, B, C, E, b, F, G in je

100 Teile eingeteilt. So bedeutet nach K. VIERORDT eine Region von beispielsweise der Bezeichnung *D 87 E—E 11 b* denjenigen Spektralbezirk, dessen linke Grenze um $\frac{87}{100}$ der Entfernung zwischen *D* und *E* von dem Ort der *D*-Linie, und dessen rechte Grenze um $\frac{11}{100}$ der Entfernung zwischen *E* und *b* von *E* nach *b* hin entfernt ist. Eine gröfsere Anzahl der unten aufgeführten Messungen ist in dieser VIERORDTschen Bezeichnungsweise mitgeteilt; Verfasser glauben jedoch, dafs es zu leichterer Verständigung und bequemerem Arbeiten vorteilhafter ist, die Grenzen der Spektralregionen durch Wellenlängenangaben zu bezeichnen. Am Schlusse dieses Buches befindet sich eine Tabelle, um die Angaben der einen Bezeichnungsweise in diejenigen der anderen zu übertragen.

Über die Breite des Okularspaltes.

Wie weit soll der Okularspalt geöffnet werden?

Je geringer die Helligkeitsunterschiede innerhalb der einzelnen Teile des abgegrenzten Spektralbezirkes sind, desto genauer werden die Resultate, welche man auf dem Wege der quantitativen Spektralanalyse erhält. Auf diesen Punkt wurde oben schon hingewiesen.

Einerseits wird eine Gleichheit der Helligkeit innerhalb der benutzten Region dadurch möglichst erreicht, dafs man zu derartigen Bestimmungen nur solche Teile des Spektrums verwendet, in welchen die Absorption des Lichtes eine ziemlich gleichmäfsige ist, andererseits dadurch, dafs man die Breite des Okularspaltes überhaupt möglichst gering wählt. Dieser Verschmälerung des Okularspaltes ist jedoch dadurch eine Grenze gesetzt, dafs das Auge bei der Bestimmung von Extinktionskoëffizienten nicht mehr im stande ist, die Helligkeit in der oberen mit derjenigen der unteren

Hälfte des Spektrums genau vergleichen zu können, falls diese Region zu schmal gewählt ist.

Es gilt also, die geringste Breite des Okularspaltes festzustellen, welche man noch anwenden darf, ohne dadurch der Genauigkeit in der Bestimmung der Extinktionskoëffizienten Eintracht zu thun.

Zu diesem Zwecke wurden in einigen Spektralregionen verschiedener Breite, d. h. verschiedener Weite des Okularspaltes, Helligkeitsmessungen vorgenommen, indem, bei gleicher Beleuchtung beider Teile des symmetrischen Doppelspaltes, der oberen Hälfte desselben eine Weite von 100 Einheiten — obere Meſstrommel = 100 — gegeben und die untere Hälfte des Spaltes hierauf bis zur Beobachtung gleicher Helligkeit im oberen und unteren Teile des Spektrums durch Drehung der unteren Meſstrommel verengt, beziehungsweise erweitert wurde.

I. Okularspaltweite = 80 Trommelteile = 0,4208 mm.

Messungen	Stellung der oberen Meſstrommel des Doppelspaltes	Stellung der unteren Meſstrommel des Doppelspaltes — durch Messung gefunden — in den Regionen	
		λ 526,3 — λ1 516,7	λ 575,8 — λ1 560,8
I.	100	100,1	99,6
II.	100	100,6	100,4
III.	100	99,3	100,6
IV.	100	100,6	100,6
V.	100	100,5	100,6
Mittel:	100	100,2	100,4
Gröſster Unterschied in der Einstellung............		1,3	1,0

II. Okularspaltweite = 60 Trommelteile = 0,3156 mm.

Messungen	Stellung der oberen Meſstrommel des Doppelspaltes	Stellung der unteren Meſstrommel des Doppelspaltes — durch Messung gefunden — in den Regionen	
		λ 526,3 — λ1 519,1	λ 575,8 — λ1 564,2
I.	100	99,4	99,7
II.	100	100,3	100,0
III.	100	100,6	100,0
IV.	100	100,4	100,3
V.	100	100,9	100,3
Mittel:	100	100,3	100,1
Gröſster Unterschied in der Einstellung............		1,5	0,6

III. Okularspaltweite = 50 Trommelteile = 0,263 mm.

Messungen	Stellung der oberen Meſstrommel des Doppelspaltes	Stellung der unteren Meſstrommel des Doppelspaltes — durch Messung gefunden — in den Regionen	
		λ 526,3 — λ1 520,3	λ 575,8 — λ1 565,9
I.	100	99,4	99,9
II.	100	99,7	99,4
III.	100	99,3	100,2
IV.	100	100,8	101,1
V.	100	99,2	100,8
Mittel:	100	99,7	100,3
Gröſster Unterschied in der Einstellung......... ...		1,6	1,2

IV. Okularspaltweite = 40 Trommelteile = 0,2104 mm.

Messungen	Stellung der oberen Mefstrommel des Doppelspaltes	Stellung der unteren Mefstrommel des Doppelspaltes — durch Messung gefunden — in den Regionen	
		λ 526,3 — λ1 521,5	λ 575,8 — λ1 567,6
I.	100	100,7	99,3
II.	100	98,6	98,9
III.	100	98,4	101,8
IV.	100	101,6	101,0
V.	100	101,0	98,2
Mittel:	100	100,1	99,8
Gröfster Unterschied in der Einstellung............		3,2	3,6

Aus den angeführten Messungen geht hervor, dafs bei einer Breite des Okularspaltes am Universalspektralapparat unterhalb 50 Trommelteilen = 0,263 mm die einzelnen Bestimmungen untereinander gröfsere Differenzen zu zeigen beginnen, wenn auch das Mittel aus mehreren Messungen immerhin noch keine beträchtlich falschen Resultate liefert. Zu gleicher Zeit wird durch Benutzung sehr geringer Okularspaltbreiten die Anstrengung und dadurch Ermüdung des Auges eine zu grofse, weshalb die Breite von 50 Trommelteilen für den Okularspalt am Universalspektralapparat als die kleinste noch verwendbare Breite zu bezeichnen ist.

Um aus dieser Gröfse eine für quantitative Bestimmungen allgemein giltige Konstante zu gewinnen, sei bemerkt, dafs dem Okular im Beobachtungsfernrohr des benutzten Universalapparates eine Vergröfserung von 13,4 zukam, und dafs demnach die Spaltweite von 50 Trommelteilen = 0,263 mm für das Auge eine Spektralregion von der Breite 3,524 mm abgrenzte.

Es ist deshalb die Gröfse

$$b = \frac{3,524}{v}$$

diejenige Breite — in Millimetern ausgedrückt —, welche die Öffnung des Okularspaltes bei spektrokolorimetrischen Messungen zum mindesten haben mufs, wenn v die Vergröfserung des am Beobachtungsfernrohre befindlichen Okulars bedeutet.

Wahl der Konzentration bei der Bestimmung des Extinktionskoëffizienten einer Flüssigkeit.

Erscheint die zu bestimmende Lösung bei Betrachtung gegen die zu benutzende Lichtquelle in 1 cm dicker Schicht ziemlich dunkel gefärbt, so ist die Lösung zu konzentriert und mufs in geeigneter Weise verdünnt werden.

Die Erfahrung hat nämlich gezeigt, dafs bei einer übrigbleibenden Lichtstärke von 10 bis 30 Prozenten, d. h. wenn die gefärbte Flüssigkeit 70—90 Prozente des auffallenden Lichtes absorbiert, das Auge im Durchschnitt am fähigsten ist, die beiden übereinander liegenden Hälften im Spektrum ihrer Helligkeit nach zu vergleichen. Man erhält also zumeist dann die besten Resultate, wenn die zu untersuchende Flüssigkeit eine solche Konzentration besitzt, dafs man die vom gefärbten Körper freie Spalthälfte von der Ausgangsstellung = 100 bis auf 30,20 oder im höchsten Falle bis auf 10 Trommelteile verengen mufs. Diese Angaben gelten für die gewöhnlichen Versuchsbedingungen, unter denen man nach der VIERORDTschen Methode mit einem Universalspektralapparat arbeitet, vor

dessen Doppelspalt[1] unmittelbar das 10 mm dicke Absorptionsgefäfs und ungefähr 1 Decimeter von diesem eine gewöhnliche Petroleumlampe mit einfachem Brenner steht.

Ist die zu analysierende Lösung so schwach gefärbt, dafs man nach einer vorläufigen Einstellung eine »übrigbleibende Lichtstärke« von z. B. ungefähr 70 Prozenten findet, d. h. 0,7, wenn die Lichtstärke des auffallenden Lichtes = 1 gesetzt ist, so geht man bei der exakten Bestimmung nicht von einer Lichtintensität, wie sie 1 Schraubenumdrehung = 100 Trommelteilen entspricht, aus, sondern man öffnet beide Spalthälften vor der Messung nur auf die Hälfte bis auf 50 Teilstriche und verdoppelt dann die jetzt bei der Bestimmung übrigbleibender Lichtstärke erhaltenen Werte. Ist die zu untersuchende Lösung zu konzentriert, so mufs man dieselbe in angegebener Weise verdünnen, da es unzulässig ist, anstatt durch Verdünnen durch weiteres Öffnen des Doppeltspalts[2] mehr Licht durch die Flüssigkeit in den Apparat fallen zu lassen. Werden die Spalte zu breit, dann sind die Farben im Spektrum zu unrein, und man würde beim Ausgehen von grofsen Spaltweiten bei Untersuchung konzentrierter Lösungen eine ganz bedeutende Differenz zwischen der Weite der oberen und unteren Spalthälfte, somit auch zwischen den Farben der beiden zu vergleichenden Spektren haben.

Um mit stärker konzentrierten Lösungen zu arbeiten, ohne dafs man sie zur Bestimmung des Extinktions-

---

[1] Die Mikrometerschrauben am Doppelspalt besitzen $1/5$ mm Ganghöhe, demnach entspricht jedem Trommelteil eine Spaltbreite von $1/500$ Millimeter.

[2] Etwa auf 200 Trommelteile und entsprechendes Dividieren der gefundenen übrigbleibenden Lichtstärke durch 2.

koëffizienten verdünnt, bleibt schliefslich auch noch der Weg, dafs man zur Beleuchtung anstatt der Petroleumlampe eine stärkere Lichtquelle, etwa elektrisches Licht anwendet. So wird auch bei geringeren übrigbleibenden Lichtstärken das Auge des Beobachters mehr Licht treffen, als beim Arbeiten mit der gewöhnlichen Lampe, und auf diesem Wege wäre ein Arbeiten mit geringeren Spaltbreiten, d. h. konzentrierteren Lösungen möglich.

Auf einen Punkt mufs an dieser Stelle noch hingewiesen werden. Die Wahl der Konzentration einer Lösung ist bei der Bestimmung ihres Extinktionskoëffizienten möglichst nicht zu stark abweichend von derjenigen Konzentration zu wählen, bei welcher das Absorptionsverhältnis $A = \frac{c}{e}$ für die Substanz bestimmt wurde; in diesem Falle wird sich die Konzentration am sichersten aus dem Extinktionskoëffiizienten berechnen lassen. Allerdings kennt man ja die Konzentration der zu untersuchenden Lösung noch nicht; aber ergiebt sich bei einer vorläufigen Bestimmung ihres Extinktionskoëffizienten für denselben ein beispielsweise ungefähr doppelt so grofser Wert, als er bei Feststellung des A an der Normallösung (c) beobachtet wurde, so verdünnt man die zu untersuchende Flüssigkeit auf das doppelte Volumen und bestimmt durch eine zweite Messung den Gehalt der Lösung an gefärbter Substanz genau. Im umgekehrten Falle müfste man, falls möglichst exakte Bestimmungen ausgeführt werden sollen, die Konstante A nochmals an einer neuen annähernd doppelt so verdünnten Lösung ermitteln.

Diese Mafsregeln schlagen wir für genauere spektrokolorimetrische Bestimmungen deshalb vor, weil wir der Überzeugung sind, dafs das Gesetz: »die Extinktionskoëffi-

zienten von Auflösungen eines gefärbten Körpers verhalten sich wie die Konzentrationen der Lösungen«,

$$e : e' = c : c',$$

nicht stets jene strenge Giltigkeit besitzt, wie eine solche diesem Gesetze bisher fast allgemein zugeschrieben worden ist. Allerdings sind ja ausgezeichnete Forscher wie BEER, BUNSEN und ROSCOE, ZÖLLNER, MELDE, GLAN, VIERORDT infolge eigener zahlreicher Versuche zu dem Schlufs gekommen, dafs das erwähnte LAMBERTsche Gesetz auch für Auflösungen gefärbter Körper vollkommene Giltigkeit besitze.[1] Je mehr sich jedoch die instrumentellen Hilfsmittel zur Ausführung einer Methode vervollkommnen, um so besser ist man im stande, auch die Prinzipien, auf welche sich die Methoden stützen, auf ihre vollkommene Exaktheit zu prüfen.

So wies C. V. NOORDEN[2] in seinen »Beiträgen zur quantitativen Spektralanalyse, insbesondere derjenigen des Blutes« darauf hin, dafs speciell im Spektrum des Oxyhämoglobins die Werte für das Absorptionsverhältnis A mit abnehmender Konzentration gleichfalls abzunehmen pflegen.

Auch die unten mitgeteilten Untersuchungen über Kohlenoxydhämoglobin zeigen, dafs Auflösungen dieses Körpers beim Verdünnen dissozieren, und dafs sich hier die Extinktionskoëffizienten nicht wie die Konzentrationen verhalten. Zu ähnlichen Resultaten gelangte ebenfalls

[1] Eingehender ist auf diese Untersuchungen in der „*Geschichte der quantitativen Absorptionsspektralanalyse*“ verwiesen.

[2] *Zeitschrift f. phys. Chem.* 4, 1.

SETTEGAST[1] durch Untersuchung einer Reihe von anorganischen und organischen gefärbten Verbindungen.

Das aufserordentlich grofse Beobachtungsmaterial, welches K. VIERORDT selbst lieferte, läfst nun allerdings derartige Beziehungen nicht genau erkennen und läfst kaum einen Zweifel darüber aufkommen, dafs das Absorptionsverhältnis A eine Konstante im wirklichen Sinne des Wortes sei. Eine Reihe von Messungen VIERORDTs wurden von uns wiederholt und konnten in manchen Fällen bestätigt werden. Einige Absorptionsspektren, wie die der Chromate, Rhodanide zeigten bei unseren Versuchen jedoch Absorptionskonstanten, die von den VIERORDTschen Resultaten abwichen. Ebenso hat Herr Dr. R. MÜLLER auf unsere Veranlassung eine gröfsere Anzahl von Bestimmungsreihen der Gröfse A bei verschiedenen Konzentrationen in den Spektren des Kaliummonochromates, des Kaliumdichromates, des Kupfersulfates, neutralen Eisenchlorides, Purpurins, Eosins u. s. w. ausgeführt. Die Untersuchung ist noch nicht vollständig abgeschlossen, sodafs die ausführliche Veröffentlichung der Daten deshalb an einem anderen Orte erfolgen wird.

Es geht jedoch aus diesen Versuchen, ebenso wie aus den Beobachtungsresultaten, welche unten z. B. für die Extinktionskoëffizienten von Permanganatlösungen, sowie von Auflösungen der Hämoglobine verschiedener Konzentration mitgeteilt sind, hervor, dafs sich $e : e'$ nicht streng wie $c : c'$ verhalten mufs. Es stehen diese Beobachtungen, wie es scheint, in Übereinstimmung mit den Erfahrungen, die in den letzten Jahren durch die klassischen Arbeiten

[1] *Wiedemanns Annalen d. Phys. u. Chem.* 7, 242.

von S. ARRHENIUS und W. OSTWALD über die Dissoziationstheorie der Elektrolyte gesammelt worden sind.

Um möglichst exakte Resultate zu erhalten, ist es daher erforderlich, in einer bestimmten Spektralregion für die Lösungen einer gefärbten Verbindung bei etwa 4—5 verschiedenen Konzentrationen, welche in 1 cm dicker Schicht für Lichtschwächungsmessungen möglichst geeignet sind, die Gröfse $A = \frac{c}{e}$ zu ermitteln. Dann ist ersichtlich, ob das A für die betreffenden Konzentrationen konstant ist, oder ob zur genauen Konstruktion der Kurve, welche die Abhängigkeit des A von den in 1 cm dicker Schicht beobachteten Extinktionskoëffizienten darstellt, noch weitere Bestimmungen des Absorptionsverhältnisses bei anderen Konzentrationen erforderlich sind.

Es liegt hier noch ein weites Arbeitsfeld offen; zur Zeit geht man daher bei Bestimmung von Konzentrationen aus spektrokolorimetrischen Bestimmungen jedenfalls am sichersten, wenn man die zu analysierende Lösung annähernd derart verdünnt, dafs der an ihr beobachtete Extinktionskoëffizient nicht zu beträchtlich abweicht von demjenigen, aus welchem das Absorptionsverhältnis A berechnet wurde. Ein gutes Beispiel für die Vorzüge dieses Verfahrens bieten die im vorletzten Kapitel dieses Abschnittes, „Bestimmung mehrerer in einer Lösung enthaltenen gefärbten Körper nebeneinander" mitgeteilten Analysen von Farbstoffgemischen. Während bei der ersten Bestimmung von Purpurin und Flavopurpurin die zur Bestimmung der Konstanten und die zur Analyse des Gemisches ermittelten Extinktionskoëffizienten dem Werte nach ziemlich gleich waren, schwanken die Gröfsen der Koëffizienten bei der zweiten Analyse von Purpurin-Flavopurpurin-Mischung zwischen 0,25182 und

1,12494; die Resultate der ersten Bestimmung waren dementsprechend auch beträchtlich genauer als diejenigen der zweiten Analyse. —

Über den Einflufs der Temperatur auf spektrokolorimetrische Messungen

liegt eine gröfsere Reihe von Beobachtungen vor, so dafs alle Daten in Bezug auf diesen Punkt in einem Anhang am Schlusse dieses Buches zusammengefafst sind. Kurz sei hier darauf hingewiesen, dafs es für exakte Messungen nicht ratsam ist, einen Apparat, der beispielsweise an einem warmen Sommertag auf Wellenlängen tariert wurde, mit den gleichen Daten im Winter in einem nur mäfsig geheizten Zimmer zu benutzen. Es ist am vorteilhaftesten, die Konstanten des Apparates bei einer mittleren Zimmertemperatur von etwa 17^0 C. zu bestimmen und fernerhin dafür Sorge zu tragen, dafs bei genaueren Bestimmungen die Temperatur des Zimmers, in welchem die spektralanalytischen Messungen vorgenommen werden, nicht aufserhalb des Intervalles 14^0—20^0 liegt. Gröfsere Temperaturschwankungen könnten einen Einflufs auf das Resultat ausüben, welcher aufserhalb demjenigen der gewöhnlichen Beobachtungsfehler liegt.

Es ist ferner darauf zu achten, dafs eine Flüssigkeit nie warm, sondern bei Zimmertemperatur zur Messung gebracht werde. Das Erwärmen einer gefärbten Lösung verschiebt nämlich die Lage der Absorptionen im Spektrum möglicherweise um einige Wellenlängen; hierdurch wird bewirkt, dafs in einer bestimmten Region des Spektrums, welche bei quantitativen Messungen durch den Okularschieber abgegrenzt ist, andere Teile des Absorptionsspektrums sich befinden, wenn man mit einer heissen Lösung arbeitet, als bei Untersuchung derselben Lösung bei Zimmertemperatur.

Einflufs des Lösungsmittels auf die Gröfse der übrigbleibenden Lichtstärke.

Füllt man ein Absorptionsgefäfs mit Glaswürfel (Fig. 31), wie solches oben beschrieben wurde, nicht mit einer gefärbten Lösung, sondern mit Wasser und stellt dasselbe zwischen der Lampe und dem Doppelspalt auf, so fällt durch die beiden Spalthälften nicht gleich viel Licht in den Apparat, wenn beide Hälften des Spaltes gleich weit geöffnet sind. Allerdings ist die Lichtabsorption durch das Wasser im oberen Teile des Gefäfses gröfser, als diejenige in der unteren Hälfte durch die Glasmasse des Würfels. Das durch das Gefäfs gehende Licht erleidet jedoch an den Würfelflächen beim Übergang von Wasser in Glas und Glas in Wasser Reflexionsverluste, welche im oberen Teile des Gefäfses nicht stattfinden. Daher dringt durch ein mit reinstem Wasser gefülltes Absorptionsgefäfs mit Würfel unten weniger Licht als oben. Hat man beide Hälften des Doppelspaltes auf 100 Trommelteile geöffnet, so mufs man, wie eine Reihe von Messungen ergaben, beim Arbeiten mit Wasser die obere Spalthälfte auf 90—91 Trommelteile zuschrauben, damit im Beobachtungsfernrohr beide Hälften des Spektrums gleich hell erscheinen. Will man also den Extinktionskoëffizient eines gefärbten Körpers, der sich in wässeriger Lösung befindet, bestimmen, so hat man den Einflufs des Lösungsmittels auf die Gröfse der übrigbleibenden Lichtstärke dadurch auszugleichen, dafs man zu Beginn der Messung die obere Spalthälfte auf 90,5, und den unteren Spalt auf 100 Trommelteile einstellt.

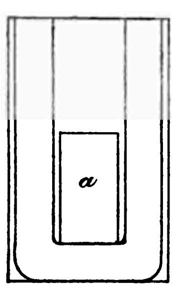


Fig. 31.

In dieser Hinsicht verhalten sich verschiedene Lösungsmittel durchaus nicht gleich, indem einerseits beispielsweise die Reflexionsverluste beim Übergang von Alkohol in Glas andere sind als beim Übergang des Lichtes von Wasser in Glas, und andererseits gleich dicke Schichten verschiedener Lösungsmittel an und für sich schon verschiedene Lichtmengen absorbieren. Letztere Gröfse kommt vor allem bei solchen Lösungsmitteln in Betracht, welche minimale, durch Filtration nicht mehr entfernbare Partikelchen fester Bestandteile suspendiert enthalten; so kommt hie und da absoluter Alkohol in den Handel, welcher in dickeren Schichten ganz schwach weifslich opalisiert, und trotzdem beim Verdampfen kaum einen wägbaren Rückstand hinterläfst.

Es wurde deshalb das Verhältnis der aus der oberen und unteren Hälfte des Absorptionsgefäfses bei gleicher Beleuchtung kommenden Lichtmengen für veschiedene Lösungsmittel gemessen, und bei den benutzten Flüssigkeiten die in umseitiger Tabelle verzeichneten Werte gefunden.

Diese Zahlen gelten für die bei den bezüglichen Messungen verwendeten Präparate, und es ist zu empfehlen, falls man gefärbte Lösungen spektrokolorimetrisch untersuchen will, zuvor in dem Absorptionsgefäfs für das zu benutzende Lösungsmittel selbst zu ermitteln, wie weit die obere Spalthälfte bei Einstellung der unteren Spalthälfte auf 100 Trommelteile verengt oder erweitert werden mufs, um gleiche Helligkeit in den Spektren herzustellen. Dieser Wert wird auf der Flasche vermerkt und mufs für jede neue Füllung neu ermittelt werden. Auf den gefundenen Wert wird dann stets die obere Mefstrommel eingestellt, wenn man bei der Lichtabsorptionsmessung der gelösten

Lösungsmittel	Zur Beobachtung benutzte Spektralregion	Stellung der unteren Mefstrommel des Doppelspaltes	Stellung der oberen Mefstrommel des Doppelspaltes bei Einstellung auf gleiche Helligkeit in beiden Hälften des Spektrums[1]
Wasser	λ 513,1 — λ_1 523,0	100	90,5
Alkohol (80 %)	λ 513,1 — λ_1 523,0	100	94,0
Alkohol (90 %)	λ 513,1 — λ_1 523,0	100	95,0
Alkohol absolut	λ 513,1 — λ_1 523,0	100	110,0
Äther, wasserhaltig	λ 513,1 — λ_1 523,0	100	98,0
Äther, wasserfrei	λ 513,1 — λ_1 523,0	100	91,5
Chloroform	λ 513,1 — λ_1 523,0	100	112,0
Benzol	λ 513,1 — λ_1 523,0	100	102,5
Eisessig	λ 513,1 — λ_1 523,0	100	88,0

Substanz von einer Stellung der unteren Messschraube gleich 100 Trommelteilen ausgeht.

Quantitative Spektralanalysen.

Nur vermöge genauer Kenntnis der »Absorptionsverhältnisse« eines Körpers kann man mittelst der oben geschilderten Methoden quantitative Bestimmungen ausführen. Von einer ziemlich grofsen Anzahl von Verbindungen sind die Absorptionsverhältnisse, sowie Extinktionskoëffizienten bei verschiedenen Konzentrationen der Lösungen in den klassischen Werken von K. VIERORDT mitgeteilt; eine Reihe von Bestimmungen von Lichtabsorptionskonstanten findet sich ferner in der umfangreichen chemischen und physio-

[1] Die in dieser Tabelle enthaltenen Messungen wurden von Herrn Dr. R. MÜLLER ausgeführt und sind Mittelwerte aus einer gröfseren Anzahl von Beobachtungen.

logisch-chemischen Fachlitteratur der letzten zehn Jahre zerstreut. Im folgenden sind diese Daten, sowie eine Anzahl eigener Beobachtungen zusammengefafst, wodurch wir die Anwendung der beschriebenen spektrokolorimetrischen Methoden zu erleichtern hoffen.

Absorptionsspektrum von Kaliumpermanganat.

Die violett gefärbte Lösung des Kaliumpermanganates besitzt bekanntlich ein schönes Absorptionsspektrum, welches bei einer Konzentration der Lösung von 1 Gramm im Liter im Gelb, Grün und Blaugrün des Spektrums einen einzigen breiten Streifen aufweist. Verdünnt man die Lösung auf ungefähr $^1/_5$ der genannten Konzentration, so zergliedert sich das Absorptionsband allmählich und es treten fünf Absorptionsmaxima als deutliche Streifen zu tage. Quantitativ ist das Permanganatspektrum zuerst von K. VIERORDT[1] untersucht worden, als es sich darum handelte, die allgemeinen Prinzipien der quantitativen Spektralanalyse festzustellen. Um auf diesem Wege eine möglichst schnelle Methode der Titerstellung für Kaliumpermanganat zu erhalten. versuchte der eine von uns, möglichst genaue Werte für die Absorptionsverhältnisse in verschiedenen Regionen dieses Spektrums zu bestimmen. Die hierbei nach VIERORDTscher Methode mit einem Universalspektralapparat gefundenen Werte sind unten in einer Tabelle zusammengestellt.

Das Kaliumpermanganat, welches zur Herstellung der untersuchten Flüssigkeiten verwendet wurde, war mit besonderer Sorgfalt für diesen Zweck nach der Methode von GREGORY dargestellt, mehrfach aus lauwarmem Wasser

[1] l. c.

umkrystallisiert und hierdurch in schönen, violetten, kleinen Krystallen mit grünem Flächenschimmer erhalten worden. Bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wurde von demselben eine Normallösung von 1 mg in 1 ccm hergestellt und die Richtigkeit dieser Konzentration durch Titration mit Jodkalium und frisch eingestelltem Natriumhyposulfit bestätigt gefunden. Diese Kaliumpermanganatlösung, sowie mehrere aus derselben hergestellte verdünntere Lösungen wurden untersucht und die in der Tabelle Seite 156 verzeichneten Extinktionskoëffizienten, sowie Absorptionsverhältnisse gefunden.

Es wurde davon Abstand genommen, die einzelnen Regionen und zugehörigen Absorptionsverhältnisse allein mitzuteilen. Es wurden die Angaben der beobachteten übrigbleibenden Lichtstärken und zugehörigen Extinktionskoëffizienten, wenn bekannt, stets hinzugefügt, da nach Gröfse dieser Werte die Konzentration einer Flüssigkeit gewählt werden mufs, falls in irgend einer bestimmten Region analysiert werden soll.

Die in nächstseitiger Tabelle mitgeteilten Daten kann man benutzen, um eine schnell ausführbare Methode zu erhalten zur:

Titerstellung der Lösungen von Kaliumpermanganat.

Während die Methoden der Mafsanalyse eine gröfsere Anzahl gleicher quantitativer Bestimmungen in verhältnismäfsig kurzer Zeit auszuführen gestatten, besitzen sie den Nachteil, dafs ihre Anwendung bei der Ausführung weniger Analysen durch Herstellung der erforderlichen Titerlösungen immerhin ziemlich viel Zeit in Anspruch nimmt. Als ein Verfahren, nach welchem man in wenigen Minuten den Titer gefärbter Flüssigkeiten mit Genauigkeit ermitteln kann, sei

Absorptionsspektrum von Kaliumpermanganat,
gemessen von G. Krüss.

Spektralregion [1]	In 1 ccm der Lösung sind enthalten: 0,001 g		0,00025 g		0,000125 g		0,0000625 g		Absorptions-verhältnis [2]
	Licht-stärke	Extinktions-koëffizient	Licht-stärke	Extinktions-koëffizient	Licht-stärke	Extinktions-koëffizient	Licht-stärke	Extinktions-koëffizient	
λ 680,7 — λ_1 650,1	0,337	0,47238	0,770	0,11351	—	—	—	—	0,002159
λ 650,1 — λ_1 613,2	0,191	0,71897	0,675	0,17070	—	—	—	—	0,001427
λ 613,2 — λ_1 596,4	0,083	1,08093	0,532	0,27409	—	—	—	—	0,0009186
λ 596,4 — λ_1 582,8	—	—	0,393	0,40561	0,688	0,16242	—	—	c,0006845
λ 582,8 — λ_1 572,9	—	—	0,193	0,71445	0,446	0,35067	—	—	0,0003532
λ 572,9 — λ_1 558,6	—	—	0,038	1,42022	—	—	—	—	0,000176
λ 558,6 — λ_1 544,8	—	—	—	—	0,040	1,39794	0,238	0,62343	0,0000945
λ 544,8 — λ_1 535,6	—	—	—	—	0,045	1,34679	0,275	0,56067	0,0001013
λ 535,6 — λ_1 524,1	—	—	—	—	0,034	1,46853	0,200	0,69897	0,0000872
λ 524,1 — λ_1 516,8	—	—	—	—	0,039	1,40894	0,210	0,67779	0,0000904
λ 516,8 — λ_1 501,6	—	—	—	—	0,067	1,17393	0,293	0,53314	0,0001116
λ 501,6 — λ_1 494,7	—	—	—	—	0,141	0,85079	0,390	0,40894	0,0001498
λ 494,7 — λ_1 486,5	—	—	0,043	1,36654	0,230	0,63828	0,477	0,32149	0,0001909
λ 486,5 — λ_1 480,9	—	—	0,076	1,17393	0,287	0,54212	0,539	0,26842	0,0002251
λ 480,9 — λ_1 474,8	—	—	0,154	0,81248	0,440	0,35655	—	—	0,0003277
λ 474,8 — λ_1 462,1	—	—	0,280	0,55285	0,538	0,26922	—	—	0,0004582
λ 462,1 — λ_1 456,5	—	—	0,438	0,35853	0,683	0,16558	—	—	0,000725
λ 456,5 — λ_1 450,4	—	—	0,530	0,27573	0,745	0,12785	—	—	0,0009409
λ 450,4 — λ_1 438,2	0,198	0,70334	—	—	—	—	—	—	0,001422

[1] λ und λ_1 bedeuten den optischen Ort des linken und rechten Randes der zur Beobachtung benutzten Spektralregion, und zwar sind die diesen Stellen des Spektrums entsprechenden Wellenlängen in Milliontel eines Millimeters ausgedrückt. — [2] Zur Berechnung der Absorptionsverhältnisse wurde stets das Mittel aller in einer Region bei den verschiedenen Konzentrationen gefundenen Extinktionskoëffizienten benutzt.

im Folgenden auf die Bestimmung derselben auf spektrokolorimetrischem Wege hingewiesen.

Es gestattet uns bekanntlich die quantitative Spektralanalyse durch Ermittelung des Extinktionskoëffizienten (e) von Lösungen, deren Lichtabsorptionsverhältnisse (A) in bestimmten Regionen des Spektrums bekannt sind, die Konzentration (c) der untersuchten Flüssigkeit zu bestimmen, denn es ist:

$$c = e \, . \, A.$$

Hierauf bezugnehmend, wurde eine derartige Titerstellung für die Lösungen des Kaliumpermanganates ausgearbeitet, erstens weil dieselben in der Oxydimetrie eine so vielseitige Verwendung finden, eine schnelle Titerstellung für sie in der analytischen Praxis sehr oft erwünscht ist, zweitens weil man wegen der Unreinheit des käuflichen Permanganates keine Normal-, sondern nur empirische Lösungen desselben herstellt und zur Ermittelung ihres Gehaltes also wiederum anderer Titerflüssigkeiten bedarf.

Für Messungen am geeignetsten erweisen sich im Permanganatspektrum die Regionen:

$$\lambda\ 494.7 - \lambda_1\ 486.5$$
$$\lambda\ 486.5 - \lambda_1\ 480.9$$
$$\lambda\ 480.9 - \lambda_1\ 474.8$$

Unter Zugrundelegung der in diesen Bezirken gefundenen Absorptionsverhältnisse wurden folgende Gehaltsbestimmungen von Lösungen käuflichen Permanganates ausgeführt und dieselben stets durch Titration mittelst Jodkalium und Natriumhyposulfit kontrolliert. Die Resultate dieser und einiger folgenden Versuche seien mitgeteilt,

weil aus ihnen ersichtlich ist, wie sich unter Benützung der spektrokolorimetrischen Methode eine gleiche Genauigkeit wie durch die mafsanalytischen Verfahren erreichen läfst.

Lösung [1]	Zur Beobachtung benutzte Spektralregion	Mit Berücksichtigung der Verdünnung gefundene Konzentration	Durch Titration mit $Na_2S_2O_3$ gefundene Konzentration
I	λ 494,7 — λ_1 486,5	0,00195	—
	λ 486,5 — λ_1 480,9	0,00184	—
	λ 480,9 — λ_1 474,8	0,00188	—
Mittel aus den Beobachtungen in den drei Regionen:		0,00189	0,00191
II	λ 494,7 — λ_1 486,5	0,00218	—
	λ 486,5 — λ_1 480,9	0,00218	—
	λ 480,9 — λ_1 474,8	0,00219	—
Mittel aus den Beobachtungen in den drei Regionen:		0,00218	0,00217
III	λ 494,7 — λ_1 486,5	0,00227	—
	λ 486,5 — λ_1 480,9	0,00230	—
	λ 480,9 — λ_1 474,8	0,00226	—
Mittel aus den Beobachtungen in den drei Regionen:		0,00228	0,00229

Durch Ausführung auch nur weniger Messungen erlangt man bei einiger Übung in derartigen Bestimmungen

[1] Die drei Lösungen wurden hergestellt, indem je 2 Gramm Permanganat in ungefähr 1 Liter Wasser aufgelöst wurden. Je 5 cm dieser Flüssigkeit mit Wasser auf $^1/_{16}$ verdünnt, liefsen genügend Licht zur quantitativen Bestimmung ihres Gehaltes durch.

Zahlen, welche gut mit den Resultaten der so vorzüglichen Titerstellung mittelst Hyposulfit übereinstimmen. Für einen in quantitativen spektrokolorimetrischen Bestimmungen Ungeübten wird es sich hingegen empfehlen, eine gröfsere Anzahl von Bestimmungen der Extinktionskoëffizienten; z. B. in zwei verschiedenen Regionen auszuführen und das Mittel der gefundenen Werte zur Berechnung der Konzentration zu verwenden. Da die Bestimmung eines Extinktionskoëffizienten nur einige Sekunden Zeit in Anspruch nimmt, so ist es auch in diesem Falle möglich, innerhalb weniger Minuten den Gehalt der Flüssigkeit mit derselben Genauigkeit zu ermitteln, wie dieses die Einstellungen von Permanganatlösungen mittelst Normallösungen von MOHRschem Salz oder durch Lösungen von Eisendraht in Schwefelsäure gestatten. Auch bei Anwendung käutlichen Permanganates erhält man, wie aus der letzten Tabelle ersichtlich ist, genügend genaue Resultate.

Um aus der Bestimmung eines Extinktionskoëffizienten sofort die am häufigsten gesuchten Titer einer Permanganatlösung in Bezug auf verfügbaren Sauerstoff, oder denjenigen für Eisen berechnen zu können, sind die Absorptions-Verhältnisse der drei sensibelsten Regionen:

$$\lambda\, 494.7 - \lambda_1\, 486.5, \quad \lambda\, 486.5 - \lambda_1\, 480.9, \quad \lambda\, 480.9 - \lambda_1\, 474.8,$$

in der S. 160 folgenden Zusammenstellung schon mit den entsprechenden Faktoren reduziert, welche die Beziehungen des Permanganates zum abgebbaren Sauerstoff desselben, resp. die Beziehungen des Permanganates zum Eisen bei der Oxydation von Oxydul zu Oxyd ausdrücken.

Der Extinktionskoëffizient, welchen man in einer der drei aufgeführten Regionen des Spektrums einer Kaliumpermanganatlösung beobachtet, ist also nur mit dem in

Zur Beobachtung benutzte Spektralregion	Absorptionsverhältnisse des Kaliumpermanganates, reduziert für direkte Titerbestimmung desselben in Bezug auf	
	Sauerstoff	Eisen
λ 494,7 — λ, 486,5	0,00004833	0,0003383
λ 486,5 — λ, 480,9	0,00005699	0,0003989
λ 480,9 — λ, 474,8	0,00008296	0,0005807

obiger Tabelle enthaltenen entsprechenden Faktor zu multiplizieren, um den Titer dieser Lösung in Bezug auf Sauerstoff oder Eisen zu erhalten. Im Folgenden seien noch einige Beispiele aufgeführt, an denen die Richtigkeit der spektrokolorimetrischen Titerstellung von Permanganatlösungen fernerhin erprobt wurde.

Eine Lösung von Ammoniumferrosulfat zeigte nach gewichtsanalytischer Bestimmung in 50 ccm einen Gehalt von 0,2707 g Eisen. Durch Titration mittelst verschiedener auf spektralanalytischem Wege eingestellter Permanganatlösungen wurden in dem gleichen Volumen derselben Flüssigkeit gefunden:

I. 0,2716 g Eisen
II. 0,2712 g „
III. 0,2699 g „
IV. 0,2706 g „

Ein Magneteisenerz, welches nach der Gewichtsanalyse 68,81 % Eisen enthielt, zeigte bei der Titration nach obiger Methode einen Gehalt von 68,70 %.

Frisch umkrystallisiertes Ammoniummolybdat, welches 54,36 % Molybdän enthalten sollte, besafs nach der Titration mittelst spektroskopisch eingestellter Permanganatlösung einen Molybdängehalt von 54,65 %. Im frisch be-

reiteten MOHRschen Salz wurde auf gleiche Weise gefunden 14,40, berechnet 14,29 % Eisen.

Die Kenntnis der in obiger Tabelle mitgeteilten Absorptionsverhältnisse des Kaliumpermanganates kann man fernerhin vielleicht zur

Bestimmung des Mangans

selbst verwenden. Das Prinzip dieser Methode beruht auf der von VOLHARD in seiner klassischen Arbeit „über Scheidung und Bestimmung des Mangans“ mitgeteilten Thatsache, dafs Manganoxydul aus den Lösungen seiner Salze bei Gegenwart von Zinksulfat durch Kaliumpermanganat vollständig gefällt wird; dieser Vorgang läfst sich am einfachsten durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$3\,Mn\mathrm{O} + Mn_2\mathrm{O}_7 = 5\,Mn\mathrm{O}_2.$$

Der bei dieser Reaktion entstehende Niederschlag enthält neben Zinkhydroxyd ein Hydrat des Manganhyperoxydes, und es wurde durch VOLHARD nachgewiesen, dafs eine derartige vollständige Oxydation von Manganoxydul zu Hyperoxyd durch Permanganat nur in Gegenwart nicht oxydierbarer Metalloxyde stattfindet; als letzteres wurde Zinkoxyd gewählt.

Man führt diese Titration des Mangans nun zumeist in der Weise aus, dafs man zur Lösung des Manganoxydulsalzes, welche per 100 ccm nicht mehr als 0,25 g Mangan enthalten soll, ungefähr 1 g Zinksulfat hinzusetzt, die neutrale oder neutralisierte Lösung mit 2—3 Tropfen reiner Salpetersäure ansäuert, zum Kochen erhitzt und dann in die heifse Flüssigkeit unter Umschütteln Permanganatlösung von bekanntem Gehalt eintropfen läfst. Den entstandenen Niederschlag läfst man absitzen, setzt, falls die überstehende

Flüssigkeit noch nicht vom Permanganat gefärbt erscheint, abermals von der Oxydationsflüssigkeit hinzu, schüttelt, läfst absitzen und wiederholt dieses Verfahren, bis die Flüssigkeit durch 1—2 Tropfen Überschufs an Permanganat rosa gefärbt ist.

Wenn auch diese Methode eine sehr genaue ist, so besitzt sie doch vornehmlich folgende zwei Schattenseiten: Erstens mufs man zum Erkennen der Endreaktion die Flüssigkeit wiederholt durch längeres Stehen abklären lassen; zweitens sind, falls man stets gute Resultate haben will, für einen minder Geübten in den meisten Fällen zwei Titrierungen erforderlich, die eine für annähernde Bestimmung des Verbrauches an Titerflüssigkeit, die zweite für genaues Austitrieren des Mangans. Durch diese Umstände gehört die mafsanalytische Bestimmung des Mangans bisher nicht zu den schnell ausführbaren, worauf von C. MEINEKE hingewiesen wurde. Derselbe schlug deshalb vor, die Manganoxydulsalzlösung sofort mit einem Überschufs von Kaliumpermanganat zu versetzen und das nicht verbrauchte Permanganat mit Antimonchlorürlösung bekannten Gehaltes zurückzumessen.

Noch schneller ist die mafsanalytische Bestimmung des Mangans vielleicht in der Weise ausführbar, dafs man sich zur Titerstellung und zum Zurücktitrieren des benützten Permanganates nicht anderer Titerflüssigkeiten bedient, sondern in folgender Weise verfährt:

Zunächst wird die zu benützende Lösung von Kaliumpermanganat in oben beschriebener Weise mit irgend einem Spektrokolorimeter auf verfügbaren Sauerstoff eingestellt (siehe oben mitgeteilte Tabelle), hierauf zur heifsen, mit Zinksulfat versetzten Manganoxydulsalzlösung eine gröfsere Anzahl Kubikcentimeter Permanganatlösung hinzugefügt, so

dafs letztere sicher im Überschufs vorhanden ist. Man schüttele ordentlich, verdünne auf 500 ccm oder 1 l, lasse absitzen und bestimme spektrokolorimetrisch, wieviel überschüssiges Permanganat in der überstehenden Flüssigkeit noch vorhanden ist. Eine derartige Bestimmung ist in sehr kurzer Zeit ausführbar, und man erfährt aus der Differenz des überhaupt angewandten und des überschüssig angewandten Permanganates, wie viel Manganoxydul durch Oxydation in Hyperoxyd übergeführt wurde nach der Gleichung

$$3MnSO_4 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$$

Obiges ist nur als Vorschlag zu einer schnelleren titrimetrischen Bestimmung des Mangans aufzufassen, da zur Zeit eine längere Erfahrung über die Verwendbarkeit dieser Methode noch aussteht.

Absorptionsspektren von Kaliummonochromat, Kaliumdichromat und Chromalaun.

Die Absorptionsspektren dieser Chromverbindungen unterscheiden sich vom Permanganatspektrum im wesentlichen dadurch, dafs sie keine Streifen, sondern nur unscharf begrenzte einseitige Absorptionen aufzuweisen haben. Dieser qualitative Unterschied beeinflufst in keiner Weise die quantitative spektrokolorimetrische Bestimmung dieser Verbindungen, welche ermöglicht worden ist durch K. VIERORDTs Untersuchungen über die Absorptionsverhältnisse obengenannter Chromverbindungen.

Kaliummonochromat.

Die Lösungen dieses Chromates absorbieren in starkem Grade blaue und violette Strahlen, während grünes Licht

nur wenig ausgelöscht und gelbe, orangefarbige und rote Strahlen des Spektrums fast vollständig durchgelassen werden. Die Lichtabsorption im Rot und Gelb ist so gering, d. h. das Absorptionsverhältnis so grofs, oder der Extinktionskoëffizient so klein, dafs sich diese Regionen durchaus nicht zur quantitativen Bestimmung eignen. Will man Kaliummonochromat spektrokolorimetrisch quantitativ in einer Lösung bestimmen, so wähle man Regionen, welche ungefähr zwischen $\lambda = 550$ und $\lambda_1 = 490$ Milliontel Millimeter Wellenlänge, also im Grün oder Blaugrün des Spektrums liegen. Die hierzu erforderlichen „Absorptionsverhältnisse“ sind aus der Tabelle Seite 165 ersichtlich.

Unter Benützung der darin enthaltenen Daten ist man vielleicht imstande, schnell den ungefähren Gehalt an Kalium chromat zu bestimmen in Lösungen, welche bei der technischen Darstellung dieses Produktes durch Auslaugen der zermahlenen Schmelzen von Chromeisenstein, Pottasche und Salpeter erhalten werden. Auf diese Weise vor Beendigung des Prozesses die jedesmalige Ausbeute desselben im voraus schnell bestimmen zu können, wird in manchen Fällen von Interesse sein. Auch ist die spektrokolorimetrische quantitative Bestimmung des Chromates in seinen Lösungen vielleicht zuweilen mit Vorteil zu verwenden bei der häufigen Anwendung dieser Verbindung in der Teerfarbenindustrie.

Kaliumdichromat.

Im allgemeinen ist über die Verwendbarkeit der kolorimetrischen Bestimmung des Kaliumdichromates, sowie über das Absorptionsspektrum desselben das Gleiche zu sagen, wie über das Monochromat. Die Verteilung der

Absorptionsspektrum von Kaliummonochromat

gemessen von K. VIERORDT.

Spektralregion	In 1 ccm der Lösung sind enthalten:								Absorptionsverhältnis
	0,0361 g		0,009025 g		0,002256 g		0,000564 g		
	Lichtstärke	Extinktionskoëffizient	Lichtstärke	Extinktionskoëffizient	Lichtstärke	Extinktionskoëffizient	Lichtstärke	Extinktionskoëffizient	
B 22 C — C 15 D	0,990	0,0044	—	—	—	—	—	—	8,11
C 15 D — C 40 D	0,984	0,0072	—	—	—	—	—	—	5,02
C 40 D — C 65 D	0,972	0,0121	—	—	—	—	—	—	2,98
C 65 D — C 90 D	0,966	0,0151	—	—	—	—	—	—	2,39
C 90 D — D 11 E	0,959	0,0180	—	—	—	—	—	—	2,00
D 11 E — D 31 E	0,956	0,0194	—	—	—	—	—	—	1,859
D 31 E — D 50 E	0,944	0,0249	—	—	—	—	—	—	1,450
D 50 E — D 68 E	0,920	0,0361	—	—	—	—	—	—	1,000
D 68 E — D 87 E	0,903	0,0443	—	—	—	—	—	—	0,8150
D 87 E — E 8 F	0,870	0,060	—	—	—	—	—	—	0,5967
E 8 F — E 26 F	0,850	0,0706	—	—	—	—	—	—	0,5114
E 26 F — E 45 F	0,530	0,2757	0,850	0,0706	—	—	—	—	0,1292
E 45 F — E 63 F	0,455	0,3420	0,810	0,0915	—	—	—	—	0,1020
E 63 F — E 80 F	0,255	0,5934	0,690	0,1612	—	—	—	—	0,05937
E 80 F — F	—	—	0,475	0,3233	0,820	0,0862	—	—	0,02783
F — F 10 G	—	—	—	—	0,565	0,2479	0,870	0,0605	0,009678
F 10 G — F 21 G	—	—	—	—	0,535	0,2716	0,813	0,0899	0,007429
F 21 G — F 32 G	—	—	—	—	0,305	0,5157	0,740	0,1308	0,004417

Absorptionen ist hier eine sehr ähnliche, indem auch beim Dichromat die Auslöschung des Lichtes vom Rot nach Violett hin stetig zunimmt. Es ist jedoch zu bemerken und auch aus der folgenden Tabelle ersichtlich, dafs dem Kaliumdichromat in allen Spektralregionen bedeutend kleinere Absorptionsverhältnisse zukommen, als dem Monochromat, weshalb das Dichromat mit bedeutend gröfserer Genauigkeit quantitativ bestimmt werden kann, als das einfach chromsaure Kalium. Das Absorptionsspektrum desselben besitzt nach K. VIERORDT die auf Seite 167 folgenden Extinktionskoëffizienten und Absorptionsverhältnisse.

Die Berechnung der Konzentration aus dem beobachteten Extinktionskoëffizienten und einem der angegebenen Absorptionsverhältnisse wird sich in gleicher Weise wie bei den oben beschriebenen Titerstellungen von Permanganatlösungen oft mit Vorteil verwenden lassen, falls es sich darum handelt, schnell den Titer einer Dichromatlösung, wenn auch nur annähernd, zu ermitteln. Auf spektrokolorimetrischem Wege kommt man jedenfalls bedeutend schneller zum Ziel, als wenn man eine bestimmte Menge Kaliumdichromat abwägt, in einem Liter löst, das Salz zuvor jedoch, um richtige Gewichtsteile abwiegen zu können, umkristallisiert und bei Schmelztemperatur des Chromates trocknet.

Zur quantitativen Bestimmung des Kaliumdichromates in seinen Lösungen eignen sich am besten Spektralregionen, welche zwischen den FRAUNHOFERschen Linien E und F liegen.

Chromalaun.

Das Absorptionsspektrum des Chromalaunes wurde eingehend von K. VIERORDT untersucht, als es galt, die

Absorptionsspektrum von Kaliumdichromat,

gemessen von K. VIERORDT.

Spektralregion	In 1 ccm der Lösung sind enthalten:								Absorptions-Verhältnis
	0,010 g		0,0025 g		0,00125 g		0,000625 g		
	Licht-stärke	Extinktions-koëffizient	Licht-stärke	Extinktions-koëffizient	Licht-stärke	Extinktions-koëffizient	Licht-stärke	Extinktions-koëffizient	
B 22 C — C 65 D	0,975	0,01083	—	—	—	—	—	—	0,9234
C 65 D — D 11 E	0,966	0,01516	—	—	—	—	—	—	0,6596
D 11 E — D 50 E	0,949	0,02268	—	—	—	—	—	—	0,4409
D 50 E — D 68 E	0,821	0,08566	—	—	—	—	—	—	0,1165
D 68 E — D 87 E	0,580	0,23658	0,875	0,05821	—	—	—	—	0,04236
D 87 E — E 8 F	0,450	0,34674	0,800	0,09680	—	—	—	—	0,02833
E 8 F — E 26 F	0,186	0,73049	0,665	0,17721	—	—	—	—	0,01404
E 26 F — E 45 F	0,059	1,22915	0,489	0,31046	—	—	—	—	0,008184
E 45 F — E 63 F	—	—	0,230	0,636	0,466	0,3316	0,690	0,1612	0,003890
E 63 F — E 80 F	—	—	0,148	0,8297	0,376	0,4248	0,608	0,2159	0,002970
E 80 F — F	—	—	0,077	0,1135	0,277	0,5575	0,535	0,2718	0,002255
F — F 10 G	—	—	—	—	0,151	0,8210	0,390	0,4089	0,001514
F 10 G — F 21 G	—	—	—	—	0,125	0,9031	0,330	0,4815	0,001349
F 21 G — F 32 G	—	—	—	—	0,077	1,1135	0,267	0,5738	0,001109
F 32 G — F 44 G	—	—	—	—	0,061	1,2147	0,256	0,5918	0,001038
F 44 G — F 54 G	—	—	—	—	0,028	1,5528	0,163	0,7878	0,0008019

allgemeinen Gesetze der quantitativen Spektralanalyse an speciellen Beispielen klar zu legen. Das Absorptionsminimum für Licht, welches durch Chromalaunlösung fällt, liegt im äufsersten Rot und nicht im Violett, trotzdem diese Lösungen dem Auge fast violett erscheinen. Letztere Farbe wird jedoch stärker absorbiert als das Blau, und es vereinigen sich vornehmlich die Lichteindrücke, welche den Absorptionsminima dieses Spektrums im äufsersten Rot und im Blau entsprechen, zum Eindruck der eigentümlich violetten Färbung des Chromalaunes. Für das Absorptionsspektrum desselben wurden von K. VIERORDT folgende auf Seite 169 befindlichen Konstanten gefunden.

Die Region *D 11 E* — *D 50 E* ist die sensibelste, und daher stets zu wählen, falls es sich um spektrokolorimetrische Bestimmung von Chromalaun handelt. Denselben auf diesem Wege schnell quantitativ bestimmen zu können, wird von Nutzen sein, vor allem vielleicht in manchen technischen Fällen, in denen sich Chromalaun als Nebenprodukt bildet, wie bei der Fabrikation von Anilinviolett, Anilingrün, Anthracenrot.

Für das Absorptionsverhältnis in der sensibelsten Region (*D 11 E* — *D 50 E*) ist jedoch nicht der von VIERORDT (siehe Tabelle) gefundene, sondern ein um Geringes höherer Wert zu wählen, da das *A* nach den eingehenden Untersuchungen von C. H. WOLFF[1] für diese Region 0,04553 beträgt. Der in der Region *D 11 E* bis *D 50 E* für irgend eine Chromalaunlösung beobachtete Extinktionskoëffizient ist also mit dieser Gröfse zu multiplizieren, um die Konzentration der Lösung zu ermitteln.

[1] *FRESENIUS, Zeitschr. f. anal. Chem.* 17, 5.

Absorptionsspektrum vom Chromalaun,
gemessen von K. VIERORDT.

Spektralregion	In 1 ccm der Lösung sind enthalten:								Absorptions-verhältnis
	0,07176 g		0,035888 g		0,01794 g		0,00897 g		
	Licht-stärke	Extinktions-koëffizient	Licht-stärke	Extinktions-koëffizient	Licht-stärke	Extinktions-koëffizient	Licht-stärke	Extinktions-koëffizient	
B 22 C — C 15 D	0,520	0,2840	0,720	0,1426	0,847	0,0721	0,922	0,0353	0,25197
C 15 D — C 40 D	0,180	0,7747	0,430	0,3665	0,650	0,1870	0,810	0,0900	0,09487
C 40 D — C 65 D	0,075	1,1249	0,303	0,5185	0,520	0,2840	0,710	0,1487	0,06481
C 65 D — D 11 E	0,037	1,4341	0,200	0,6989	0,465	0,3325	0,688	0,1624	0,05120
D 11 E — D 50 E	0,027	1,5720	0,166	0,7917	0,406	0,3915	0,640	0,1938	0,04477
D 50 E — D 87 E	0,050	1,3010	0,228	0,6421	0,463	0,3344	0,680	0,1675	0,05503
D 87 E — E 26 F	0,113	0,9469	0,348	0,4584	0,620	0,2076	0,747	0,1266	0,07735
E 26 F — E 63 F	0,216	0,6655	0,437	0,3595	0,650	0,1871	0,800	0,0969	0,1028
E 63 F — F	0,337	0,4724	0,590	0,2291	0,750	0,1249	0,872	0,0596	0,1519
F — F 21 G	0,307	0,5128	0,590	0,2291	0,760	0,1192	0,869	0,0610	0,1459
F 21 G — F 44 G	0,220	0,6576	0,460	0,3372	0,700	0,1549	0,843	0,0744	0,1099
F 44 G — F 65 G	0,112	0,9508	0,343	0,4647	0,580	0,2366	0,761	0,1183	0,07488
F 65 G — F 87 G	0,060	1,2218	0,252	0,5986	0,490	0,3098	0,678	0,1686	0,05853
F 87 G — G 10 H	0,040	1,3979	0,143	0,8447	0,390	0,4089	0,603	0,2159	0,04273
G 10 H — G 35 H	—	—	—	—	0,230	0,6383	—	—	0,0282

Absorptionsspektrum des Cuprammoniumsulfates und quantitative Bestimmung minimaler Mengen von Kupfer.

Versetzt man eine Lösung von Cuprisulfat mit überschüssigem Ammoniak, so erhält man jene bekannte, prächtige Lösung von Cuprammoniumsulfat von schön blauer, gesättigter Farbe. Dieselbe absorbiert violettes und blaues Licht fast gar nicht und besitzt ein Absorptionsspektrum mit einseitiger Absorption des weniger brechbaren Endes. Dieses Spektrum wurde ebenfalls von K. VIERORDT quantitativ untersucht, von welchen Messungen folgende Daten erwähnt seien.

Absorptionsspektrum des Cuprammoniumsulfates,
gemessen von K. VIERORDT.

Spektralregion	In 1 ccm der Lösung sind enthalten:				Absorptionsverhältnis
	0,040 g		0,020 g		
	Lichtstärke	Extinktionskoëffizient	Lichtstärke	Extinktionskoëffizient	
B 22 C — C 10 D	—	—	0,0127	1,8962	0,0105
C 10 D — C 65 D	—	—	0,0107	1,97062	0,0102
C 65 D — D 11 E	—	—	0,0063	2,1972	0,00911
D 11 E — D 50 E	—	—	0 007	2,155	0,00928
D 50 E — D 87 E	—	—	0,029	1,5406	0.01299
D 87 E — E 7 F	—	—	0,027	1,5686	0,01568
E 7 F — E 26 F	—	—	0,044	1,3555	0,01475
E 26 F — E 45 F	0,015	1,8239	0,122	0,9136	0,02192
E 45 F — E 63 F	0,030	1,5170	0,172	0,764	0,02631
E 63 F — E 81 F	0,075	1,1249	0,249	0,603	0,03472
E 81 F — F	0,145	0,839	0,367	0,435	0,04709
F — F 10 G	0,250	0,602	0,485	0,318	0,06522
F 10 G — F 21 G	0,335	0,477	0,580	0,237	0,08403
F 21 G — F 32 G	0,410	0,387	0,660	0,180	0,1058
F 32 G — F 44 G	0,510	0,292	0,720	0,143	0,1379
F 44 G — F 54 G	0,520	0,284	0,720	0,143	0,1405
F 54 G — F 65 G	0,570	0,244	0,770	0,113	0,1681

Diese Bestimmungen der Absorptionsverhältnisse des Cuprammoniumsulfates lehren uns, dafs prinzipiell Regionen nahe der Linie *D* auszuwählen sind, wenn es sich um möglichst gute quantitative Bestimmungen in diesem Spektrum handelt, denn zwischen *C 65 D* und *D 11 E* wurde das kleinste Absorptionsverhältnis gefunden. Nun wurde dieses, sowie die Extinktion in den benachbarten Regionen durch VIERORDT in so konzentrierter Lösung ermittelt, dafs der Doppelspalt, wie aus den Werten der gefundenen Lichtstärken hervorgeht, bis auf 2, 1 und weniger Trommelteile verengt werden mufste. Derartige Bestimmungen von Absorptionsverhältnissen können mit ziemlichen Fehlern behaftet sein, und in der That sind die Werte bis zur Region *E 7 F* — *E 26 F* nicht ganz zuverlässig, wie wir uns durch Kontrollversuche überzeugten. Zwischen *E 26 F* und *F* kann man jedoch mit den VIERORDTschen Zahlen ziemlich gute Kupferbestimmungen ausführen.

Genauere quantitative Bestimmungen von Kupfer und dessen Salzen, besonders wenn es sich um minimale Mengen handelt, sind ermöglicht worden durch Untersuchungen von C. H. WOLFF.

WOLFF wandte zur Bestimmung der Extinktion in der sensibelsten Region verdünntere Lösungen an, als dieses bisher geschehen war, und berechnete das Absorptionsverhältnis unter Zugrundelegung mehrerer Versuche aus der Summe der Konzentrationen und der Summe der beobachteten Extinktionskoëffizienten. Durch dieses Verfahren ist es ermöglicht, das Absorptionsverhältnis eines Körpers genau zu bestimmen, auch wenn zu den einzelnen Beobachtungen Lösungen nur sehr geringer Konzentration verwendet wurden.

WOLFF wies darauf hin, dafs die wässerigen Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak keine grofse Verdün-

nung ohne rasch eintretende Zersetzung vertragen, woran auch VIERORDTs Versuche, bei geringerer Konzentration zu arbeiten, scheiterten. WOLFF verwendete zur Verdünnung ein Gemisch von Ammoniak und Wasser: 10 ccm Normalkupferlösung wurden mit 5 ccm Ammoniak von 0.96 spez. Gew. versetzt und durch Verdünnung mit Wasser auf 100 ccm eine $\frac{1}{10}$ Normalkupferoxydammoniaklösung bereitet. Zur Darstellung der übrigen Verdünnungen wurde diese Lösung mit ammoniakhaltigem Wasser (5 : 100) verdünnt und so jede Zersetzung des Cuprammoniumsulfates in basische Verbindungen beim Verdünnen der Flüssigkeit vermieden. Es entsprachen demnach von den zur Untersuchung verwendeten Kupferoxydammoniaklösungen 1 ccm in nachfolgenden Verdünnungen äquivalenten Mengen von Kupfer beziehungsweise Kupfersulfat:

Verdünnung		$CuSO_4 + 5H_2O$		Cu
$\frac{1}{10}$	=	0,012472	=	0,003192
$\frac{1}{20}$	=	0,006236	=	0,001596
$\frac{1}{30}$	=	0,004157	=	0,001057
$\frac{1}{40}$	=	0,003118	=	0,000793

Zur Bestimmung des Absorptionsverhältnisses für Cuprisulfat — gemessen als Cuprammoniumsulfat — wurde die sensibelste Region *C 62 D — C 82 D* gewählt und die in umstehender Tabelle folgenden Resultate erhalten.

Hiernach ergiebt sich für die Region *C 62 D — C 82 D* ein Absorptionsverhältnis von:

0,008034 bezogen auf $CuSO_4 + 5H_2O$

oder von:

0,002049 bezogen auf *Cu.*

In 1 ccm der Lösung waren in Grammen $CuSO_4 + 5H_2O$ enthalten	Übrigbleibende Lichtstärke	Extinktionskoëffizient
0,006236	0,167	0,77729
0,004157	0,304	0,51713
0,003118	0,410	0,38722
0,013511		1,68164

Es sind also diese Werte stets nur mit dem an einer Lösung von Cuprammoniumsulfat beobachteten Extinktionskoëffizienten zu multiplizieren, um direkt den Gehalt der Lösung an Cuprisulfat oder metallischem Kupfer zu bestimmen.

Es wurden absichtlich die Lösungen des Cuprammoniumsulfates zur spektrokolorimetrischen Bestimmung des Kupfers gewählt, weil diese zu den intensivest gefärbten Kupferlösungen gehören und durch diese Eigenschaft auch die Bestimmung minimalster Kupfermengen ermöglichen, andererseits, weil alle anderen Kupfersalze leicht in diese Verbindung durch Abdampfen der Lösung mit Schwefelsäure und Übersättigen mit Ammoniak übergeführt werden können. Diese Art der Bestimmung ist besonders zu empfehlen, wo es sich um genaue quantitative Ermittelung minimaler Kupfermengen, z. B. in Nahrungs- und Genufsmitteln handelt; Spuren von Kupfer können sich teils durch absichtlichen Zusatz oder durch Unachtsamkeit in Speisen, eingemachten Früchten, Gemüsen, Essig u. s. w. vorfinden, teils sollen minimale Kupfermengen einen integrierenden Teil, beispielsweise von gewissen Kakaosorten bilden.

Zur Ausführung derartiger Bestimmungen scheidet man das Kupfer (z. B. aus der Auflösung von Aschenrückständen) zunächst am besten elektrolytisch aus und erhält nach ge-

nügender Einwirkung des Stromes alles Kupfer als Überzug auf der Platinkathode Das niedergeschlagene Metall wird in wenigen Tropfen Salpetersäure gelöst, mit Wasser nachgespült, mit einigen Tropfen Schwefelsäure zur Trockne verdampft, durch ammoniakhaltiges Wasser (5 : 100) aufgenommen, sodann auf ein bestimmtes Volumen verdünnt und der Extinktionskoëffizient, sowie hierdurch die Konzentration bestimmt. Als Mafsstab für die Genauigkeit dieser Methode mögen folgende Angaben von C. H. WOLFF[1] dienen:

1) 10 ccm einer sehr verdünnten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak, enthaltend 0,006344 Gramm Kupfer, wurden nach obiger Methode analysiert und bestimmt mit einem Gehalt von 0,006350 Gramm *Cu*.

2) 0,0382 g reines metallisches Kupfer wurden in verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz einiger Tropfen von Salpetersäure aufgelöst, die Lösung mit Ammoniak übersättigt und spektrokolorimetrisch 0,037884 g *Cu* gefunden.

3) Ebenso wnrden auf gleichem Wege bei Anwendung von 0,0848 g Kupfer 0,08455 g *Cu* gefunden.

Über das Absorptionsspektrum des Eisenrhodanides und die zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden stattfindende Reaktion.

K. VIERORDT schlug zur quantitativen Bestimmung geringer Mengen von löslichen Rhodaniden, so zur Ermittelung des Schwefelcyankaliumgehaltes im Speichel die Überführung desselben in Eisenrhodanid und Messung des Spektrums dieser Verbindung vor. Er hatte die Absorptionsverhältnisse des Eisenrhodanides in zwei Regionen gemessen und in denselben die folgenden Konstanten gefunden.

[1] l. c.

Absorptionsspektrum von Eisenrhodanid

gemessen von K. Vierordt.

In 1 Kubikcentimeter der Lösung sind enthalten in Milligrammen:

Spektralregion	1,14875 Rhodaneisen (1,882 Rhodankalium)		0,74375 (0,941)		0,371875 (0,4705)		0,185937 (0,23525)		0,092968 (0,117625)		Absorptionsverhältnis
	Lichtstärke	Extinktionskoëffizienten	Lichtstärke	Extinktionskoëffizienten	Lichtstärke	Extinktionskoëffizienten	Lichtstärke	Extinktionskoëffizienten	Lichtstärke	Extinktionskoëffizienten	
C15D—C40D	0,462	0,3354	0,681	0,16686	0,827	0,0825	—	—	—	—	0,0038723 Rhodaneisen (0,0056322 Rhodankalium)
C90D—D11E	—	—	0,334	0,4763	0,582	0,2351	0,77	0,1135	—	—	0,0015789 Rhodaneisen (0,0019963 Rhodankalium)

Der eine von uns versuchte nun in Gemeinschaft mit H. Moraht bei Gelegenheit einer Untersuchung über Beryllium, geringe Eisenmengen spektrokolorimetrisch als Eisenrhodanid zu bestimmen. Wenn diese Versuche speciell auch von negativem Erfolge begleitet waren, so sei die folgende Untersuchung doch mitgeteilt, weil aus derselben ersichtlich ist, wie man an der Hand spektrokolorimetrischer Beobachtungen die Bildung von Reaktionen gefärbter Verbindungen studieren kann.

Vor allem zeigte sich, dafs die Reaktion zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden anders verläuft, als gewöhnlich angenommen wird. Es heifst, dafs sich beim

Zusatz eines löslichen Rhodanides zu einer Ferrisalzlösung Ferrirhodanid [1] entsprechend der Gleichung

$$Fe\,Cl_3 + 3\,KCNS = Fe(CNS)_3 + 3\,KCl$$

bilde. Auch die spektrokolorimetrischen Versuche von K. v. VIERORDT [2] führten zu dem Schlufs, „dafs die Absorption für Spektralfarben alsdann ihr Ende, d. h. ihr Maximum erreichte," wenn zu einer Ferrisalzlösung Rhodankalium im molekularen Verhältnis von 1 : 3 hinzugesetzt war. Durch die unerklärlichen Resultate unserer spektrokolorimetrischen Eisenbestimmungen veranlafst, prüften wir auch diese Voraussetzung auf ihre Richtigkeit und beobachteten in den Spektren von neutraler Ferrichloridlösung, welche systematisch mit mehr und mehr Rhodanid versetzt wurde, die „übrigbleibenden Lichtstärken", beziehungsweise die Extinktionskoëffizienten. Gemessen wurde nach der VIERORDTschen Methode mit einem Universalspektralapparat, und zwar in der Spektralregion λ 589,2 — λ_1 583,7. Als neutrale Ferrichloridlösung diente eine solche, enthaltend in 1 ccm 0,00301 g Eisen, und als Rhodanid eine Schwefelcyankaliumlösung, enthaltend 0,01564 g Rhodankalium in 1 ccm. Diese Lösungen besafsen einen derartigen Gehalt, dafs beim Versetzen von 1 ccm Eisenchlorid mit 1 ccm Rhodankaliumlösung genau 3 Molekel Rhodankalium mit 1 Molekel Eisenchlorid in Reaktion treten konnten. Wie diese Reaktion, besonders bei weiterem Zusatz an Rhodanid zum Ferrisalz, verlief, ist aus der Tabelle Seite 177 ersichtlich:

---

[1] Siehe die Lehrbücher von H. E. ROSCOE und SCHORLEMMER pag. 522, GMELIN-KRAUT III, pag. 315, GRAHAM-OTTO, 4. Auflage, II, pag. 1061.

[2] *Die Anwendung des Spektralapparates,* Tübingen 1873, pag. 146.

Es wurden Kubikcentimeter $FeCl_3$-Lösung (1 ccm = 1 Molekel)	versetzt mit Kubikcentimetern		Übrigbleibende Lichtstärke	Extinktions-koëffizient
	Rhodankaliumlösung (1 ccm = 3 Molekel)	Wasser		
1	1	18	0,50	0,30103
1	1,5	17,5	0,37	0,43180
1	1,6	17,4	0,34	0,46853
1	1,7	17,3	0,315	0,50169
1	1,8	17,2	0,28	0,55285
1	1,9	17,1	0,26	0,58503
1	2	17	0,245	0,61084
1	2,1	16,9	0,24	0,61979
1	3	16	0,13	0,88606
1	3,1	15,9	0,12	0,92082
1	3,2	15,8	0,115	0,93931
1	3,3	15,7	0,11	0,95861
1	3,4	15,6	0,105	0,97882
1	3,5	15,5	0,10	1,00000
1	3,6	15,4	0,098	1,00878
1	3,7	15,3	0,095	1,02228
1	3,8	15,2	0,090	1,04576
1	3,9	15,1	0,088	1,05552
1	4	15	0 085	1,07059
1	5	14	0,085	1,07059
1	8	11	0,085	1,07059

Die übrigbleibenden Lichtstärken nehmen ab, beziehungsweise die Extinktionskoëffizienten zu, bis eine Molekel Ferrichlorid mit genau 12 Molekeln (= 4 Volumina) Rhodankalium versetzt ist. Da nach den bis dahin bekannten Thatsachen die bei dieser Reaktion entstehende rotgefärbte Verbindung Ferrirhodanid ist, so erschien es

nach obigem Versuch zunächst auffällig, dafs zu der vollständigen Bildung dieser Verbindung aus einer gegebenen Menge Eisenchlorid ein Überschufs von genau 9 Molekeln Rhodankalium erforderlich war. Eine mögliche Erklärung war allerdings die, dafs nach dem Zusatz von 3 Molekeln Rhodankalium zu 1 Molekel Ferrichlorid sich neben Ferrirhodanid noch unzersetztes Ferrichlorid und neben Chlorkalium noch Kaliumrhodanid in Lösung befände. Die auffällige Thatsache war jedoch vorhanden, dafs genau nach dem Zusatz einer ganzen Molekelzahl (12) von Rhodankalium zu 1 Molekel Ferrichlorid die Bildung der rotgefärbten Eisenrhodanidverbindung beendet war. Dieses veranlafste uns, weitere Versuche anzustellen.

Um die Bedingungen beim Versetzen von Ferrichlorid mit einem löslichen Rhodanid zu verändern, wurde anstatt des Schwefelcyankaliums Rhodanammonium verwendet, und zwar in einer Lösung, enthaltend 0,00600096 g im Kubikcentimeter. Diese wurde systematisch zu einer neutralen Ferrichloridlösung (1 ccm = 0,00147392 g Eisen) gesetzt,

Es wurden Kubikcentimeter $FeCl_3$-Lösung (1 ccm = 1 Molekel)	versetzt mit Kubikcentimetern		Übrigbleibende Lichtstärke[1]	Extinktionskoëffizient
	Rhodanammonlösung (1 ccm = 3 Molekel)	Wasser		
1	0,5	8,5	0,44	0.35655
1	1	8	0,25	0,60206
1	2	7	0,14	0,85388
1	3	6	0,09	1,04576
1	4	5	0,035	1,45594
1	5	4	0,035	1,45594

[1] Beobachtet in der Region λ 589,2 — λ_1 583,7.

wobei wiederum die Konzentrationen der beiden Flüssigkeiten so gewählt waren, dafs beim Versetzen von 1 Volum Eisenchlorid mit 1 Volum Rhodanammonlösung 1 Molekel Chlorid mit 3 Molekeln Rhodanid in Reaktion treten konnten.

Fernerhin wurde anstatt des neutralen Ferrichlorides Eisenammoniakalaun mit Rhodankalium versetzt.

Angewandte Lösungen:

1 ccm Eisenammoniakalaunlösung = 0,0011618 g Eisen = 1 Molekel
1 ccm Rhodankaliumlösung = 0,006603735 g Rhodankalium = 3 Molekel.

Es wurden Kubikcentimeter Eisenammonalaunösung (1 ccm = 1 Molekel)	versetzt mit Kubikcentimetern		Übrigbleibende Lichtstärke [1]	Extinktionskoëffizient
	Rhodankaliumlösung (1 ccm = 3 Molekel)	Wasser		
1	1	8	0,42	0,37676
1	2	7	0,17	0,76956
1	3	6	0,09	1,04576
1	4	5	0,045	1,34679
1	5	4	0,045	1,34679

Unter wechselnden Versuchsbedingungen bedurfte es also stets eines Zusatzes von g e n a u z w ö l f Molekeln Rhodanid zu einer Molekel $FeCl_3$, beziehungsweise $Fe(NH_4)(SO_4)_2 + 12\,H_2O$, um die Bildung der kirschroten Eisenrhodanverbindung zu beendigen; hieraus konnte man folgern, dafs sich bei der Einwirkung von überschüssigem Rhodankalium auf Ferrichlorid nicht Eisenrhodanid, sondern ein gefärbtes Kaliumeisenrhodanid bildet. Dafs dieser Schlufs richtig war, zeigten die bald darauf ausgeführten

[1] Beobachtet in der Region λ 589,2 — λ_1 583,7.

Untersuchungen von KRÜSS und MORATH, welche ergaben, dafs in der That Eisendoppelrhodanide, von der Formel $9\overset{I}{R}CNS . Fe(CNS)_3$, existenzfähig sind.

Was speciell die spektrokolorimetrische Eisen- beziehungsweise Rhodan-Bestimmung anbetrifft, so geht aus obigen Beobachtungen hervor, dafs die VIERORDTschen Konstanten A schon deshalb zur Gehaltbestimmung von Eisen oder Rhodan nicht verwendbar sind, weil dieselben unter der Voraussetzung berechnet wurden, dafs bei obiger Reaktion stets Ferrirhodanid entstehe. Da dieses nicht zutrifft und nach obigen Beobachtungen wie nach unten folgender Mitteilung sich hierbei ein rotes Doppelsalz von der Formel $Fe(CNS)_3 . 9\,KCNS$ bildet, so wurden aus dem beobachteten Extinktionskoëffizienten (E) und dem bekannten Gehalt der Eisenlösungen (C) die Konstanten $A = \frac{C}{E}$ unter Zugrundelegung dieser Doppelsalzformel neu berechnet. Unter Benutzung dieser Konstanten wurden bei den Eisen-Bestimmungen etwas wahrscheinlichere Werte, jedoch immerhin noch sehr schwankende Resultate erhalten. Weitere Versuche erwiesen, dafs der Grund hierzu in der leichten Zersetzlichkeit des Eisendoppelrhodanides durch Wasser, Säuren und Salze liegt. Die folgende Tabelle zeigt, in welchem Grade die kirschrote Eisenrhodanverbindung beim Zusatz der genannten Zersetzungsmittel zersetzt wird; es ist dieses aus der Gröfse der beobachteten Extinktionskoëffizienten ersichtlich, die ja ein Mafsstab sind für die Menge der vorhandenen gefärbten Substanz.

Angewandte Lösungen:

1 ccm Ferrichlorid = 0,00301 g Eisen = 1 Molekel

1 ccm Kaliumrhodanid = 0,01564 g Rhodankalium = 3 Molekel.

Es wurden Kubikcentimeter Eisenchlorid-lösung (1 ccm = 1 Molekel)	versetzt mit Kubikcentimetern		versetzt mit	Übrigbleibende Lichtstärke[1]	Extinktionskoëffizient
	Rhodankalium (1 ccm = 3 Molekel)	Wasser			
1	4	15	—	0,085	1,07059
1	4	14 1/2	1/2 ccm HCl[2]	0,090	1,04576
1	4	14	1 „ „	0,100	1,00000
1	4	13	2 „ „	0,110	0,95861
1	4	12	3 „ „	0,110	0,95861
1	4	10	5 „ „	0,110	0,95861
1	4	5	10 „ „	0,110	0,95861
1	4	1	14 „ „	0,260	0,58503
1	4	—	15 „ „	0,530	0,27573
1	4	15	0,75 gr NH_4Cl	0,340	0,46853
1	4	15	2 gr „	0,420	0,37676
1	4	15	1 gr NaCl[3]	0,340	0,46853

Am auffallendsten ist die Zersetzung des Eisendoppelrhodanides durch Wasser, indem in verdünnterer Lösung das ursprünglich vorhandene Eisensalz (z. B. Eisenchlorid) zum Teil zurückgebildet wird. Dadurch, dafs die Eisenrhodanidverbindung viel stärker gefärbt ist und ein stärkeres Lichtabsorptionsvermögen besitzt, als z. B. Eisenchlorid, wird beim Entstehen des letzteren durch Verdünnen der Flüssigkeit der Extinktionskoëffizient des Eisendoppelrhodanides mehr erniedrigt, als es dem Verdünnungsgrade entsprechen sollte.

---

[1] Beobachtet in der Region λ 589,2 — λ_1 583,7.

[2] Die Salzsäure hatte das specifische Gewicht 1,124.

[3] Eine sofort auftretende leichte Trübung machte weitere spektroskopische Versuche unter Zusatz von Chlornatrium unmöglich.

Angewandte Lösungen:

1 ccm Ferrichlorid	= 0,00301 g	Eisen	= 1 Molekel,
1 ccm Kaliumrhodanid	= 0,01564 g	Rhodankalium	= 3 Molekel,
1 ccm Ferrichlorid	= 0,00147392 g	Eisen	= 1 Molekel,
1 ccm Ammonrhodanid	= 0,00600096 g	Rhodanammon	= 3 Molekel,
1 ccm Eisenammonalaun	= 0,0011618 g	Eisen	= 1 Molekel,
1 ccm Kaliumrhodanid	= 0,00603735 g	Rhodankalium	= 3 Molekel.

Es wurden Kubikcentimeter Eisensalzlösung (1 ccm = 1 Molekel)	versetzt mit Kubikcentimetern		Übrigbleibende Lichtstärke [1]	Extinktions-koëffizient
	Rhodansalzlösung (1 ccm = 3 Molekel)	Wasser		
1 ($FeCl_3$)	4 (KCNS)	15	0,085	1,07059
1 „	4 „	35	0,435	0.36152
1 „	4 $(NH_4)CNS$	5	0,035	1,45594
1 „	4 „	15	0,340	0,46853
1 $FeNH_4(SO_4)_2 + 12H_2O$	4 KCNS	5	0,045	1,34679
1 „	4 „	15	0,300	0,52288
1 „	4 „	25	0,460	0,33725
1 „	4 „	35	0,660	0,18046
1 „	4 „	45	0,800	0,09691

Die Extinktionskoëffizienten der Eisenrhodanidverbindung verhalten sich bei verschiedenen Konzentrationen der Lösungen also nicht proportional den Konzentrationen, woraus folgt, dafs bei den starken Verdünnungen, bei welchen man infolge der intensiven Farbe des Eisendoppelrhodanides zu arbeiten gezwungen ist, letzteres durch Wasser teilweise zersetzt wird, das Lichtabsorptionsvermögen dieser Verbindung also nicht direkt verwendbar ist für spektrokolorimetrische Eisen- oder Rhodan-Bestimmungen.

[1] Beobachtet in der Region λ 589,2 — λ_1 583,7.

Die im K. v. VIERORDTschen Werke »*Die Anwendung des Spektralapparates*, Tübingen 1873«, pag. 63 enthaltenen Messungen des Eisenrhodanidspektrums sind demnach wohl nicht zutreffend; die Extinktionskoëffizienten verhalten sich auch bei den von VIERORDT verwandten Konzentrationen stark abweichend von dem Verhältnis der Konzentrationen der angewandten Lösungen.

Unter Benutzung der Eisenrhodanreaktion ist demnach eine spektrokolorimetrische Eisen- und Rhodan-Bestimmung bis jetzt nicht ausführbar, denn das Absorptionsverhältnis *A* ist keine konstante Gröfse; hiernach sind auch die Resultate der unter Benutzung des VIERORDTschen Wertes *A* (für das sogenannte Eisenrhodanid) ausgeführten spektrokolorimetrischen Rhodanbestimmungen im menschlichen Speichel nicht zutreffend.

Quantitative spektrokolorimetrische Bestimmung minimaler Kobaltmengen als Kobaltrhodanür.[1]

Fügt man zu einer sehr verdünnten, möglichst neutralen, alkoholischen Lösung von Chlorkobalt oder salpetersaurem Kobaltoxydul eine alkoholische Rhodanammoniumlösung, so dafs letztere vorwaltet, so erhält man je nach der Konzentration und der Alkoholstärke eine mehr oder minder intensiv blaue Lösung von Kobaltrhodanür, die ein sehr charakteristisches Absorptionsspektrum, ähnlich demjenigen des blauen Kobaltglases giebt. Dasselbe besteht aus einem breiten, stärkeren Absorptionsband zwischen *B 82 C* — *C 90 D* mit einem Maximum der Absorption bei *C 47 D* und einem schmalen, schwächeren Absorptionsstreifen bei *D 12 E*; die für quantitative Bestimmungen geeignetste, weil sensibelste Region ist *C 39 D* — *C 55 D*.

[1] Methode von C. H. WOLFF: *Ztitschr. f. anal. Chem.* 18, 38.

C. H. WOLFF stellte zur Prüfung der Brauchbarkeit dieser Reaktion für quantitative Bestimmungen von Kobalt zunächst durch Auflösen einer genau gewogenen Menge selbst gereinigten Metalles in Salpetersäure, Verdampfen der Lösung bis fast zur Trockene und Lösen des Rückstandes in Alkohol von *0,833* spezifischem Gewicht bei 15°, und weiteres Verdünnen mit demselben Alkohol eine Normallösung von Kobaltonitrat her, welche in 1 ccm 0,000155 g metallisches Kobalt enthielt. Zur Bereitung der Lösungen, welche zur Bestimmung des Absorptionsverhältnisses (A) für metallisches Kobalt, gemessen als Kobaltrhodanür, in Region $C 39 D — C 55 D$ dienten, wurden je 10 ccm der alkoholischen, salpetersauren Kobaltlösung mit 10 ccm alkoholischer Rhodanammoniumlösung, die in 1 ccm 0,075 g Rhodanammonium enthielt, versetzt und mit Alkohol bis zu 30—40 u. s. w. ccm verdünnt. Die Lichtstärkebestimmungen ergaben, dafs von 100 Teilen auffallendem Licht nach Durchgang von 1 cm dicke Flüssigkeitsschichten nur folgende Lichtstärken übrig blieben:

Gehalt der Lösung an Kobalt in 1 ccm in Gramm	Verdünnung der Normallösung	Übrigbleibende Lichtstärke	Extinktionskoëffizient
0,00005167	1/3	16,5	0,78252
0,00003875	1/4	26,0	0,58503
0,00003100	1/5	34,0	0,46853
0,00002584	1/6	40,8	0,38934
0,00014726			2,22542

Aus den Summen der gefundenen Werte berechnet sich für Kobalt das Absorptionsverhältnis

$$A = \frac{c}{e} = \frac{0{,}00014726}{2{,}22542} = 0{,}00006617.$$

Die Daten, welche zur Bestimmung dieser Konstante führten, sind deshalb ausführlich mitgeteilt, weil sie zeigen, wie das Absorptionsverhältnis eines Körpers, dessen Lösungen wegen stark lichtabsorbierender Eigenschaften nur in gröfserer Verdünnung, also scheinbar mit minderer Genauigkeit auf Lichtextinktion untersucht werden können, trotzdem genauer ermittelt wird, wenn man zur Berechnung des A die Summen der in den Lösungen vorhandenen Substanzmengen und die der beobachteten zugehörigen Extinktionskoëffizienten verwendet und nicht nur die Resultate, welche sich bei Untersuchung einer Lösung bekannten Gehaltes ergaben. Das Auge wird nicht so angestrengt und mifst genauer, falls es bei verschiedenen Lichtstärken (Konzentrationen) arbeitet, ferner wird ein eventuell möglicher, zufälliger Gehaltsfehler in der Konzentration einer der Lösungen bei Verwendung der Summenwerte weniger Einflufs ausüben, als wenn diese Lösung allein zur Beobachtung gedient hätte.

Um zu zeigen, welch minimale Mengen von Kobalt unter Benutzung des Absorptionsverhältnisses 0,00006617 für die Region $C\,39\,D$ — $C\,55\,D$ quantitativ auf spektrokolorimetrischem Wege bestimmt werden können, diene folgendes Beispiel[1]: 3 ccm eines Blattes der sogenannten Barometerblumen (mit Chlorkobalt getränktes Baumwollenzeug) wurden in kleine Stücke geschnitten, in einem Reagensglase mit etwas Wasser, dem ein Tropfen Salzsäure zugesetzt worden war, wiederholt ausgekocht, die vereinigten Auszüge in einer kleinen Kochflasche zur

[1] Siehe C. H. Wolff, l. c.

Trockene eingedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst, alkoholische Rhodanammoniumlösung zugesetzt und mit Alkohol bis auf 25 ccm verdünnt.

Beobachtete Lichtstärke 22,6, Extinktionskoëffizient 0,64590, Volumen 25 ccm. Mithin sind in den 3 ccm enthalten:

$$0{,}64590 \times 0{,}00006617 \times 25 = 0{,}0010685 \text{ g}$$

metallisches Kobalt.

Es ist durchaus erforderlich, für vorstehende Versuche einen Alkohol von angegebener, genau gleichbleibender Stärke zu verwenden, da eine alkoholische Kobaltrhodanürlösung je nach dem Prozentgehalte des verwendeten Alkoholes verschieden intensiv blau gefärbt ist, und das Absorptionsverhältnis von 0,00006617 bei Anwendung von Alkohol vom spec. Gewicht 0,833 ermittelt wurde.

Quantitative Bestimmung der entfärbenden Kraft der Knochenkohle.

K. VIERORDT lehrte bei Ausübung seiner quantitativen, spektralanalytischen Methoden, wie man auf spektrokolorimetrischem Wege bestimmt, in welchem Verhältnis die Farbstoffgehalte zweier verschieden konzentrierter, gefärbter Lösungen zu einander stehen. Man kann eine derartige Bestimmung ausführen, ohne wissen zu müssen, wie viel Substanz in einer der beiden zu vergleichenden Flüssigkeiten gelöst ist, und kann dieselbe ebenfalls vornehmen, auch wenn man über die Natur des Farbstoffes noch nicht im Klaren, der Farbstoff selbst noch nicht isoliert worden ist. Dies geht aus den folgenden ersten Nutzanwendungen dieses Prinzipes hervor, welche VIERORDT von dieser Methode machte, aus dem Verfahren, welches man zur quantitativen Bestimmung der entfärbenden Kraft der Knochen-

kohle anwenden kann. Die Methode ist zumeist anwendbar in der Zuckerindustrie, bei Untersuchung von Zuckersäften, weshalb der hierbei benutzte Untersuchungsgang mitgeteilt ist.

Von einer Probemelasse wird in einer bestimmten Region des Spektrums die Licht absorbierende Kraft des in der Melasse enthaltenen Farbstoffes (unbekannte Konzentration $= c$), d. h. der Extinktionskoëffizient (e) derselben bestimmt und hierauf ein bestimmtes Quantum der Melasse mit einer gewogenen Menge der zu untersuchenden Knochenkohle eine vorgeschriebene Zeit geschüttelt, filtriert und im Spektrum des Filtrates in derselben Region der Extinktionskoëffizient (e') für die Menge (c') des jetzt noch in der Melasse zurückgebliebenen Farbstoffes bestimmt. Da nach den oben entwickelten Grundsätzen der quantitativen Spektralanalyse[1] sich die Konzentrationen zweier Lösungen eines Farbstoffes, wie die Extinktionskoëffizienten in den Spektren derselben verhalten:

$$c' : c = e : e',$$

so kann man aus diesem Versuch berechnen, wie viel Prozente des in der Melasse enthaltenen Farbstoffes von der untersuchten Knochenkohle aufgenommen wurden, und hiernach richtet sich ja der Wert der Handelskohle.

Setzt man die Menge des in der Probemelasse enthaltenen Farbstoffes $c = 100$, so ist

$$c' = \frac{100\, e'}{e}$$

gleich den Prozenten des Farbstoffes, welche auch nach

[1] *Geschichte der quantitativen Spektralanalyse.*

dem Schütteln mit Knochenkohle noch in der Melasse vorhanden waren und

$$x = 100 \left(1 - \frac{e'}{e}\right);$$

gleich der Menge Farbstoff, ausgedrückt in Prozenten des zuerst vorhandenen, welche von der Knochenkohle absorbiert wurden. Man bestimme also den Extinktionskoëffizient einer Probemelasse (e), schüttele bestimmte Kubikcentimeter mit einer gewogenen Menge Knochenkohle, bestimme abermals den Extinktionskoëffizienten (e'), und obige Formel ergiebt dann die Prozente Farbstoff, welche eine bekannte Menge der zu untersuchenden Knochenkohle aus einem bestimmten Quantum Melasse fortzunehmen im stande ist.

Nun ist die Absorption von Farbstoffen durch poröse Substanzen wie durch tierische Kohle in hohem Grade abhängig vom spec. Gewicht der Farbstofflösungen, ferner von der Dauer der Berührungszeit von poröser Substanz mit der gefärbten Flüssigkeit und von der Art und Weise, in welcher man beide zum Kontakt bringt. Ausführliche Untersuchungen über die Veränderlichkeit der Absorptionsfähigkeit von Knochenkohle für Melassenfarbstoff durch die genannten Einflüsse sind von K. VIERORDT in seinem Buche: »*Die quantitative Spektralanalyse in ihrer Anwendung*« u. s. w. (Tübingen 1876) veröffentlicht worden. Sie führten zur Aufstellung einer allgemeinen Formel, welche als Mafs für die entfärbende Kraft der Knochenkohle dienen kann, sich jedoch für den praktischen Gebrauch als zu unbequem erwiesen hat, so dafs man sich bei Ausführung derartiger Bestimmungen am besten an die oben mitgeteilten Beziehungen zwischen Extinktionskoëffizient und Konzentration einer Lösung hält und unter den Versuchsbedingungen ar-

beitet, wie sie von H. W. VOGEL oder von C. H. WOLFF angegeben wurden.

Gilt es, die entfärbende Kraft der Knochenkohle, im besonderen diejenige feinpulveriger Sorten, so schnell als möglich zu bestimmen, so schüttele man nach H. W. VOGEL[1] 10 ccm einer Probemelasse mit 3 Gramm Knochenkohle bei Zimmertemperatur eine Minute anhaltend und filtriere. Der Extinktionskoëffizient (e) einer anderen Portion derselben Probemelasse, ebenso wie derjenigen (e') der mit Knochenkohle behandelten Melasse wird in gleich dicker (1 cm) Schicht bestimmt und nach der Formel $x = 100\left(1 - \frac{e'}{e}\right)$ die Prozente des absorbierten Melassenfarbstoffes berechnet. Verfährt man stets in gleicher Weise, so erhält man mit ein und derselben Knochenkohle ziemlich übereinstimmende Werte, so dafs man bei Behandlung verschiedener Sorten von Knochenkohle entsprechende Zahlen erhält, wie sie der Wertigkeit der Knochenkohlen als Entfärbungsmittel entsprechen und eine für die Technik wenigstens genügende Genauigkeit besitzen. Am geeignetsten für diese Bestimmungen wurde von K. VIERORDT eine Spektralregion in der Nähe der FRAUENHOFERschen Linie F bezeichnet und deshalb bei Wertigkeitsbestimmungen der Knochenkohle von H. W. VOGEL und C. H. WOLFF die Region $F - F 20 G$ beziehungsweise $F - F 10 G$ benutzt. Man wähle deshalb zur Beobachtung der Extinktionskoëffizienten eine Region nahe der Linie F, etwas nach G hin verschoben, und mache den Okularspalt so breit, wie es dem Auge für die Beobachtung am bequemsten erscheint. Es ist nicht erforderlich, dafs die Lage der Grenzen der Spektralregion

[1] H. W. VOGEL, *Spektralanalyse irdischer Stoffe,* 1. Aufl., pag. 361

genau bekannt sind, ausgedrückt in λ gleich so und so viel Wellenlängen, oder z. B. durch *E 5 G — F 15 G*, sondern nur, dafs das *e* und *e'* in ein und derselben Region beobachtet werden, wie dieses schon aus den am Apparat abgelesenen Skalenteilen ersichtlich ist.

Eine Probemelasse wird am besten in der Weise bereitet, dafs man gewöhnliche Melasse soweit mit Wasser verdünnt, dafs aufser dem Rot und Gelb auch noch ein Teil vom Grün des Spektrums in ungefähr 1 cm dieser Schicht durchgelassen wird, und man durch dieselbe mittels eines geradsichtigen Spektroskopes die Sonnenlinie *b* und *E* noch erkennen kann. Um das *e* dieser Probemelasse zu bestimmen, ist es erforderlich, dieselbe noch weiter zu verdünnen, denn das Spektrum ist nur bis ungefähr zur Linie *E* sichtbar, während in der Umgebung von *F* gemessen werden soll. Die Aufhellung des Spektrums in dieser Region erreicht man durch Verdünnung der Probemelasse auf $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{16}$ oder $\frac{1}{32}$ und hat dann die beobachteten Extinktionskoëffizienten mit 8, 16 oder 32 zu multiplizieren, um das *e* für die »Probemelasse« zu erhalten, denn die Extinktionskoëffizienten sind proportional den Konzentrationen. Das *e'* der mit Kohle behandelten Probemelasse läfst sich direkt messen, da die Konzentration der Probemelasse so gewählt wurde, dafs das Spektrum derselben nach der Behandlung mit Kohle gerade gut mefsbare Absorptionen in Regionen um *F* aufzuweisen hat.

Als Beispiel für dieses Verfahren diene folgende Wertbestimmung von Knochenkohle, deren Daten den interessanten Versuchen von H. W. VOGEL[1] über Entfärbung von Melassen durch Knochenkohle entnommen sind: Eine

[1] H. W. VOGEL, *Spektralanalyse irdischer Stoffe*, 1. Aufl., pag. 360.

Melasse (Syrupus hollandicus der Pharmacopoë), deren Absorptionsspektrum nur von *A — C 70 D* reichte, wurde auf $\frac{1}{4}$ verdünnt, so dafs das Spektrum bis in die Mitte des Grün, d. h. bis zur Linie *E* reichte. Diese Viertelmelasse diente als »Probemelasse«. Die Probemelasse wurde sodann auf $\frac{1}{16}$ verdünnt; ihr Absorptionsspektrum in dem spektralen Untersuchungsbezirk (*F — F 20 G*) hatte eine Lichtstärke von 0,46, d. h. die Melasse schwächte das durchgehende blaue Licht auf 46 Prozent seiner ursprünglichen Stärke ab. Zur Kontrole wurden auf $\frac{1}{8}$ und $\frac{1}{32}$ verdünnte Teile der Probemelasse auf Lichtabsorption untersucht und als Mittel der Messungen, wie folgt, der Extinktionskoëffizient der Probemelasse gefunden:

Verdünnung der Probemelasse	Lichtstärke der untersuchten Spektralregion	Beobachteter Extinktionskoëffizient	Berechneter Extinktionskoëffizient der Probemelasse in F — F 20 G
$\frac{1}{8}$	0,205	0,688	0,688 × 8 = 5,404
$\frac{1}{16}$	0,460	0,337	0,337 × 16 = 5,392
$\frac{1}{32}$	0,680	0,167	0,167 × 32 = 5,344
		Mittel	5,380

10 ccm dieser Probemelasse wurden mit 3 g feingepulverter Tierkohle geschüttelt und filtriert. Das Absorptionsspektrum des Filtrates besafs in dem benutzten Spektralbezirk eine übrigbleibende Lichtstärke von 39 Prozenten und demnach einen Extinktionskoëffizienten von 0,4089. Diese Bestimmung wurde in gleich dicker Schicht, wie die der Probemelasse ausgeführt. Nach der Formel

$$x = 100\left(1 - \frac{e'}{e}\right)$$

$$e = 5{,}38$$

$$e^1 = 0{,}4089$$

folgt, dafs die untersuchte Kohle im stande war, x=92,4 Prozent des in der Melasse vorhandenen Farbstoffes zu entfernen.

Will man verschiedene Sorten von Handelskohlen in Bezug auf ihren Werth als Entfärbungsmittel mit einander vergleichen, so ist es erforderlich, stets unter gleichen Verhältnissen zu arbeiten und die vorgeschriebenen Versuchsbedingungen, vor allem die Zeit des Schüttelns, möglichst exakt einzuhalten.

Die entfärbende Kraft grobkörniger Knochenkohle, wie sie auch vielfach Verwendung findet, kann man jedoch nicht nach obigen Vorschriften bestimmen, denn eingehende Versuche von C. H. WOLFF[1]) haben gezeigt, dafs der Kontakt von nur einer Minute unter fortwährendem Schütteln zwischen der grobkörnigen Kohle und der Probemelasse zu kurz ist, um daraus brauchbare Vergleichsresultate zu erzielen. Versuche mit länger anhaltendem Schütteln (5 Minuten) und längerem Kontakt der Kohle mit der Probemelasse (1 Stunde unter viermaligem Schütteln) ergaben ebenfalls keine brauchbaren Resultate. Es ist ferner durch fortgesetztes Schütteln der grobkörnigen Kohle mit der Probeflüssigkeit unausbleiblich, dafs die einzelnen Körner sich aneinander reiben und proportional dem mehr oder weniger heftigen Schütteln feines Pulver bilden; dieses aber

---

[1] *Correspondenzblatt d. Vereins anal. Chemiker,* III, 45 (1880).

entfärbt wieder viel beträchtlicher, sodafs dadurch die ganze Bestimmung ungenau wird.

Aus allen diesen Gründen ist von C. H. WOLFF[1] folgendes spektrokolorimetrische Verfahren zur Wertbestimmung von grobkörniger Knochenkohle vorgeschlagen worden, welches in der That in diesem Fall das zweckmäfsigste ist und zuverlässige Resultate liefert, vielleicht auch bei Untersuchung feinpulveriger Kohle zu verwenden ist, falls es gilt, möglichst genaue Werte zu erhalten.

8,0 Gramm der staubfreien, grobkörnigen Knochenkohle werden mit 24 ccm der Probemelasse (auf 1,0 g Kohle 3 ccm Melasse) in einem mit einem Korke lose verschlossenen kleinen Glaskolben eine halbe Stunde im vollen Dampfbade erwärmt und darauf noch eine halbe Stunde zum Erkalten bei Seite gestellt. Während dieser Stunde wird der Kolben mit Inhalt alle zehn Minuten 2—3mal umgeschwenkt und nach Verlauf dieser Zeit die nun mehr oder weniger noch gefärbte Probemelasse sofort filtriert. Der Extinktionskoëffizient der Melasse wird vor und nach der Behandlung mit Kohle in gleicher Schichtendicke und Spektralregion bestimmt und nach der gegebenen Formel die entfärbende Kraft der Knochenkohle berechnet.

Spektralanalytische Wertbestimmung von Indigo.[2]

Die früher gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung des Farbstoffes natürlichen Indigos beruhten alle auf Zerstörung desselben durch Chlor oder Sauerstoff und Ueberführung der erhaltenen Resultate in vergleichbare Werte durch Vergleichung mit einer aus reinem Farbstoff des

[1] l. c.

[2] Methode von C. H. WOLFF, *Zeitschr. für anal. Chem.*, 17, 65; 23, 92.

Indigos (Indigotin) dargestellten Lösung. Bei der Zerstörung durch Chlor sind angewandt worden: chlorsaures Kali und Salzsäure, saures chromsaures Kali und Salzsäure, Chlorkalklösungen, — zur Oxydation: Lösungen von übermangansaurem Kali.[1]

Es tritt jedoch bei allen diesen auf Zerstörung des Farbstoffes gerichteten Erscheinungen eine Schwierigkeit ein, wie dieses schon MOHR in seiner Titriermethode bei der Bestimmung des Indigos anführt, und welche den Resultaten eine gewisse Unsicherheit und Willkür giebt. Je nach dem mehr oder minder starken Schütteln beim Zufliefsenlassen der oxydierenden Flüssigkeit zur verdünnten Indigolösung und dem Grade der Verdünnung fallen die Resultate verschieden aus, andererseits ist oft der Endpunkt der Reaktion schwierig zu erkennen, da die Oxydationsprodukte des Indigos gefärbt sind. Allen diesen Unsicherheiten ist man bei Bestimmung des Farbstoffes auf spektralanalytischem Wege überhoben; die Methode gestattet bei genügender Genauigkeit der erhaltenen Resultate in kurzer Zeit beliebig oft zu wiederholende Kontrollbestimmungen mit derselben Minimalmenge von Flüssigkeit auszuführen.

Das Absorptionsspektrum des Indigos wurde von K. VIERORDT zuerst eingehender untersucht; derselbe bestimmte die Lage des für Indigo so charakteristischen Streifens im Orange des Spektrums und wies auf die zu beiden Seiten des Helligkeitsminimums symmetrisch abfallende Form dieses Absorptionsbandes hin. Die Lage des Dunkelheitsmaximum desselben wurde von G. KRÜSS[2] genauer bestimmt, und zwar

---

[1] Vergl. MOHRS *Titriermethode* 1862, 168.

[2] *Berichte d. d. chem. Gesellsch.* 16, 2051.

in einer Lösung von Indigo in Chloroform bei $\lambda = 494{,}4$ und in Indigosulfosäure — Lösung von Indigo in konzentrierter Schwefelsäure — bei $\lambda = 494.1$ gefunden.

Die Lösung dieses Farbstoffes in konzentrierter Schwefelsäure wurde nun zur quantitativen spektrokolorimetrischen Bestimmung verwendet; K. VIERORDT empfahl die Region $C\,65\,D - C\,90\,D$ des Indigospektrums als für quantitative Zwecke am besten geeignet[1], und der gleiche Bezirk wurde bei späteren Bestimmungen auch von C. H. WOLFF benutzt[2]. VIERORDT fand in diesem Bezirk für Indigo ein Absorptionsverhältnis von 0,0000173, welches jedoch viel zu grofs ist, da WOLFF's Versuche zeigten, dafs K. VIERORDT's aus natürlichem Indigo dargestelltes Indigotin kein reiner Indigofarbstoff war. Das Absorptionsverhältnis des reinen Indigos wurde von WOLFF an reinem, künstlich von A. v. BAEYER dargestellten und aus Anilin umkristallisierten Indigofarbstoff bestimmt und für die Region $C\,65\,D - C\,90\,D$:

$$A = 0{,}0000142$$

gefunden. Mit dieser Gröfse hat man also auch zu rechnen, falls man durch Bestimmung des Extinktionskoëffizienten in einer Indigolösung von bekanntem Gehalt an natürlichem Farbstoff den Gehalt an reinem Indigo bestimmen will. Um zur Untersuchung geeignete Lösungen herzustellen, verfährt man nach C. H. WOLFF in folgender Weise:

0,5 Gramm der auf das feinste zerriebenen Probe, von welcher das Übrige zur Bestimmung der Feuchtigkeit,

---

[1] *Zeitschr. f. anal. Chem.* 17, 310.
[2] ibidem. 23, 29.

respektive des Aschengehaltes verwandt werden kann, werden mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure nach der von MOHR in seiner Titrirmethode 1862, pag. 172 angegebenen Weise durch Schütteln mit Granaten und Digestion gelöst, die resultierende Lösung zu 1 Liter verdünnt und so eine Normallösung von 0,0005 g im Kubikcentimeter erhalten. Je nach der mehr oder minder starken Färbung der Lösung wird diese entsprechend auf ein bestimmtes Volumen verdünnt und auf irgend einem der oben beschriebenen Wege die lichtabsorbierende Kraft der Flüssigkeit, d. h. der Extinktionskoëffizient in der Region $C\,65\,D$ — $C\,90\,D$ bestimmt. Diese Gröfse multipliziert man mit dem Absorptionsverhältnis von 0,0000142 und findet so die Menge reinen Indigos in Grammen, welche in den angewandten 0,5 g natürlichem Indigo enthalten waren.[1]

Als Beispiele dieser Methode diene folgende Wertbestimmung verschiedener Indigosorten von WOLFF[2], deren Resultate sehr interessant sind. Da die nach obiger Vorschrift erhaltene Lösung von 0,5 g in 1 Liter zur sofortigen Lichtmessung noch zu konzentriert war, zu wenig Licht durchliefs, so wurde dieselbe nach Bedarf verdünnt und die Zahl, welche den Verdünnungsgrad anzeigte, mit dem beobachteten Extinktionskoëffizienten multipliziert, um den Koëffizienten der Normalindigolösung zu erhalten. Der künstliche Indigo von A. v. BAEYER wurde als 100prozentiges Material betrachtet.

---

[1] Schon K. VIERORDT (*Zeitschr. f. Biologie* 11) wies darauf hin, »dafs mittels der quantitativen Spektralanalyse die Güte der Indigosorten bequemer und viel sicherer und schneller bestimmt werden kann, als mittels der bisher gebräuchlichen Verfahrungsweisen«.

[2] l. c.

Wertbestimmung verschiedener Indigosorten

(Beobachtungsbezirk C 65 D — C 90 D).

Indigosorten	Verdünnung a	Lichtstärke b	Extinktionskoëffizient c	Extinktionskoëffizient der ursprünglichen Lösung a × c	Mittelwerte	Prozentgehalt an reinem Indigo
Indigo, künstlich, von Baeyer	$\frac{1}{40}$	13,15	0,88108	35,243	35,202	100
	$\frac{1}{45}$	16,51	0,78016	35,107		
	$\frac{1}{50}$	19,74	0,70466	35,233		
Indigotin Trommsdorff	$\frac{1}{40}$	15,6	0,80688	32,275	32,240	91,58
	$\frac{1}{45}$	19,3	0,71445	32,150		
	$\frac{1}{50}$	22,6	0,64590	32,295		
Indigotin sublimat Schuchardt	$\frac{1}{35}$	14,5	0,83864	29,362	29,362	83,41
	$\frac{1}{40}$	18,4	0,73519	29,407		
	$\frac{1}{45}$	22,3	0,65170	29,326		

Ferner wurde von C. H. Wolff auf gleichem Wege der Wert einer Reihe von Handelssorten von Indigo verschiedenen Ursprunges gesucht und gefunden:

Indigosorte	Prozentgehalt an reinem Indigo
Indigo (künstlich) von Baeyer	100
„ Java (sehr fein)	72,42
„ Bengal (fein)	63,97
„ Bengal (mittel)	60,47
„ Guatemala	50,70
„ Madras	23,10
„ Bengal (ordinär)	20,94
„ Manilla	9,41

Verwendung der quantitativen Spektralanalyse zur Untersuchung von technischen Farbstoffen.

Es liegt bekanntlich im Prinzipe der quantitativen Spektralanalyse, dafs man durch die Methoden derselben jede gefärbte Verbindung quantitativ bestimmen kann, falls sich nicht etwa schon durch das Auflösen und Verdünnen der Lösung der untersuchte Körper zersetzt. Man kann die Spektrokolorimetrie daher auch mit Vorteil zur Bestimmung und Identifizierung von technischen Farbstoffen verwenden. Dem Prinzip nach sind diese Analysen gerade so auszuführen wie alle oben mitgeteilten; ist das Absorptionsverhältnis A für den zu bestimmenden Körper schon bekannt, so kann man direkt durch Bestimmung des Extinktionskoëffizienten e den Gehalt der zu untersuchenden Lösung finden; im anderen Falle mufs das A an einer Lösung bekannten Gehaltes c nach der Formel $\frac{c}{e} = A$ zuvor ein für alle Male ermittelt werden.

Bei einer solchen Bestimmung eines Farbstoffes ist es nun für den technischen Chemiker zumeist ziemlich gleichgültig, welche Wellenlängen den Grenzen der benutzten Spektralregion entsprechen. Hat man in einer Fabrik zu Farbstoffbestimmungen stets ein und denselben Apparat zur Verfügung, so verfährt man bei Bestimmung eines Absorptionsverhältnisses A am einfachsten in folgender Weise.

Einige Centigramme des genau abgewogenen Farbstoffes werden unter Hinzufügung gemessener Volumina Lösungsmittel in Lösung gebracht, bis die Flüssigkeit in 1 Centimeter dicker Schicht stark durchsichtig ist. Diese Normallösung wird im Absorptionsgefäfs derart gemessen, dafs man z. B. beim Arbeiten mit einem Universalspektralapparat

(Fig. 12) zunächst, ohne den Okularspalt in das Beobachtungsrohr eingeschoben zu haben, das Spektrum überblickt und mit dem Fadenkreuz auf eine Stelle einstellt, an welcher dem Auge eine schwache, gleichmäfsig verlaufende Absorption vorhanden zu sein scheint. Hierauf schiebt man den Okularspalt in das Beobachtungsfernrohr, öffnet denselben um etwa 60 Trommelteile und mifst in dieser Region das e, woraus sich das entsprechende A ergiebt. Man notiert dann, dafs bei der benutzten Einstellung des Beobachtungsfernrohres, welche an der Skala abgelesen wird (l_1 und r_1 in Figur 13) und bei der benutzten Breite des Okularspaltes der untersuchte Farbstoff das Absorptionsverhältnis A besitzt. Man kann dann jederzeit an demselben Apparat schnell eine quantitative Bestimmung derselben Verbindung ausführen, wenn man das Fernrohr und den Okularspalt wieder auf die notierten Zahlen einstellt, und es bedarf in diesem Falle keinerlei Bestimmung von Wellenlängen.

Auch zur Identifizierung eines Farbstoffes kann man in analoger Weise verfahren. Eine Anzahl von Farbstoffen besitzt ein Spektrum mit Absorptionsstreifen; in diesen Fällen bedarf man allerdings der quantitativen Spektralanalyse nicht, denn man braucht die Lösung nur zu verdünnen, bis der Absorptionsstreifen ganz schwach geworden ist, und dann mit dem Fadenkreuz auf die Mitte des dünnen Streifens, beziehungsweise auf die dunkelste Stelle desselben einzustellen. So findet man die Lage des Absorptionsmaximums, entweder ausgedrückt in Trommelteilen des Apparates oder in Wellenlängen, falls das Instrument auf Wellenlängen tariert ist. Vermutet man, dafs beispielsweise ein zu untersuchender Farbstoff irgend ein Thionin sei, und besitzt derselbe ein Dunkelheitsmaximum von einer Lage im Spektrum, wie sie dem Tetraäthyl-

thioninchlorid zukommt, so liegt in der That dieser Farbstoff vor[1].

Besitzt die zu untersuchende Substanz ein Spektrum ohne Streifen, wie z. B. viele Azofarbstoffe, so mufs man zur quantitativen Spektralanalyse greifen. Man kann auf diesem Wege entscheiden, ob ein bestimmter Farbstoff vorliegt, oder auch ob zwei im Handel vorkommende technische Farbstoffe identisch sind oder nicht. Man wägt von den beiden zu vergleichenden Körpern annähernd die gleichen Gewichtsmengen genau ab, löst zunächst die eine Substanzmenge in gemessenen Volumina Lösungsmittel, bis die Flüssigkeit gut durchsichtig ist, und berechnet dann, dafs zur Auflösung der anderen Substanz so und so viel Kubikcentimeter erforderlich sind, um eine gleich konzentrierte Lösung zu erhalten. Man mifst dann in irgend einer zur Beobachtung günstigen Spektralregion, deren Lage man weder nach Trommelteilen noch Wellenlängen zu kennen braucht, wie weit man die von der Flüssigkeit freie Spalthälfte von 100 aus zudrehen mufs, um in beiden Gesichtsfeldern gleiche Helligkeit zu haben. Man macht für jede der zu vergleichenden Lösungen 6—10 Einstellungen und zieht das Mittel. Besitzen beide Körper die gleiche Lichtabsorption, so sind dieselben mit grofser Wahrscheinlichkeit identisch. Noch sicherer wird diese Schlufsfolgerung, wenn die vergleichende Lichtabsorptionsbestimmung in ein oder zwei anderen Regionen wiederholt wird und man auch hier für beide Farbstoffe gleiche Werte für die übrigbleibende Lichtstärke findet. Abweichungen von 1 bis 1,5 Trommelteilen in der Spaltbreite geben noch keine Veranlassung, den

---

[1] Dafs verschiedene Farbstoffe an genau der gleichen Stelle im Spektrum ein Dunkelheitsmaximum besitzen, ist bis jetzt nicht beobachtet.

Schlufs zu ziehen, dafs die verglichenen Farbstoffe nicht identisch seien; gröfsere Abweichungen berechtigen jedoch bei einiger Übung des Beobachters in derartigen Bestimmungen zu dieser Schlufsfolgerung.

Bestimmung mehrerer in einer Lösung enthaltenen gefärbten Körper nebeneinander.

K. VIERORDT[1] wies darauf hin, dafs sich die Zusammensetzung einer, zwei gefärbte Körper enthaltenden Lösung ermitteln läfst, wenn das Licht in zwei Spektralregionen von beiden Körpern jeweils in verschiedenem Grade durchgelassen wird. Zwei derartige Regionen werden sich in den Spektren zweier Farbstoffe stets finden lassen. Für diese Spektralbezirke müssen die Absorptionsverhältnisse für beide Körper bekannt sein, und in den gleichen Regionen werden dann die Extinktionskoëffizienten für die gemischte Lösung bestimmt.

Man nimmt nach VIERORDT mit Recht an, dafs die Lichtextinktion einer gemischten Lösung gleich der Summe der Extinktionen ist, welche die beiden einzelnen Substanzen für sich ausüben. Hiernach ergiebt sich folgende Beziehung:

Es sei x die unbekannte Menge, a das bekannte Absorptionsverhältnis des einen Körpers in der einen Spektralregion, ferner y die unbekannte Menge und b das bekannte Absorptionsverhältnis des anderen Körpers, endlich E die am Spektralapparat gemessene Summe der Extinktionskoëffizienten beider Körper für dieselbe Region.

In einer zweiten Spektralregion seien E' wiederum der beobachtete gemeinsame Extinktionskoëffizient beider

[1] l. c.

Körper, c und d deren bekannte Absorptionsverhältnisse für diese Spektralregion; x und y, die zu bestimmenden Gehalte, bleiben unverändert, da E' an der gemischten Lösung derselben Konzentration bestimmt wird. Es ist dann:

$$E = \frac{x}{a} + \frac{y}{b}$$

und

$$E' = \frac{x}{c} + \frac{y}{d}$$

oder

$$x = \frac{(E'd - Eb)\,ac}{ad - bc}$$

$$y = \frac{(Ea - E'c)\,bd}{ad - bc}.$$

Man hat also nur mit zwei Gleichungen ersten Grades, mit zwei Unbekannten zu operieren.

Falls es sich um die Bestimmung von drei gefärbten Körpern nebeneinander handelt, mufs man in drei verschiedenen Spektralregionen, für welche die Absorptionsverhältnisse — a_1, a_2, a_3, — b_1, b_2, b_3, — c_1, c_2, c_3 — der drei Körper bekannt sind, die Extinktionskoëffizienten E_1, E_2, E_3 bestimmen; dann kann man die Gehalte x, y, z für die drei in Lösung befindlichen Substanzen berechnen. Es ist:

$$E_1 = \frac{x}{a_1} + \frac{y}{b_1} + \frac{z}{c_1}$$

$$E_2 = \frac{x}{a_2} + \frac{y}{b_2} + \frac{z}{c_2}$$

$$E_3 = \frac{x}{a_3} + \frac{y}{b_3} + \frac{z}{c_3}$$

woraus sich ergiebt:

$$x = \frac{E_1 (b_2c_3 - b_3c_2) + E_2 (b_3c_1 - b_1c_3) + E_3 (b_1c_2 - b_2c_1)}{a_1 (b_2c_3 - b_3c_2) + a_2 (b_3c_1 - b_1c_3) + a_3 (b_1c_2 - b_2c_1)}$$

$$y = \frac{E_1 (a_2c_3 - a_3c_2) + E_2 (a_3c_1 - a_1c_3) + E_3 (a_1c_2 - a_2c_1)}{b_1 (a_2c_3 - a_3c_2) + b_2 (a_3c_1 - a_1c_3) + b_3 (a_1c_2 - a_2c_1)}$$

$$z = \frac{E_1 (a_2 b_3 - a_3 b_2) + E_2 (a_3 b_1 - a_1 b_3) + E_3 (a_1 b_2 - a_2 b_1)}{c_1 (a_2 b_3 - a_3 b_2) + c_2 (a_3 b_1 - a_1 b_3) + c_3 (a_1 b_2 - a_2 b_1)}$$

Dér letztere Fall, drei gefärbte Körper nebeneinander spektrokolorimetrisch zu bestimmen, hat zur Zeit nur theoretisches Interesse; es gelang uns nicht, befriedigende Resultate zu erhalten, was wohl erklärlich ist, da jede der unbekannten Gröfsen x, y und z abhängig ist von der Beobachtung von 12 verschiedenen Extinktionskoëffizienten und drei Wägungen.

Zwei Farbstoffe nebeneinander quantitativ in Lösung zu ermitteln, ist schon mit besserem Erfolge durchführbar, wenn auch bei derartigen Gehaltsbestimmungen Fehler von ungefähr einem Prozent vorkommen können. Man wird trotzdem gerne zur quantitativen Spektralanalyse greifen, wenn geeignete quantitative Methoden zur vollständigen Trennung eines Farbstoffgemisches fehlen.

Als Beispiele für diese Art von Bestimmungen seien folgende quantitative, spektrokolorimetrische Analysen von Lösungen, welche Purpurin und Isopurpurin, sowie Flavopurpurin und Purpurin nebeneinander enthielten, mitgeteilt.

I. Bestimmung von Purpurin und Isopurpurin nebeneinander.

1. Beobachtungen in der ersten Spektralregion bei einer Einstellung der Fernrohrbewegung = 1150 Trommelteile, Okularspalt = 60 Trommelteile.[1]

	gefundener Extinktionskoëffizient
Für reine Purpurinlösung bekannten Gehaltes	= 0,37820
» » Isopurpurinlösung bekannten Gehaltes	= 0,16431

[1] Die drei folgenden Analysen wurden durch Herrn Dr. R. MÜLLER ausgeführt.

gefundener Extinktionskoëffizient

Für das zu untersuchende Gemisch von Purpurin und Isopurpurin .... = 0,55285

2. Beobachtungen in der zweiten Region, Fernrohrbewegung = 1000, Okularspalt = 60 Trommelteile.

gefundener Extinktionskoëffizient

Für die Purpurinlösung .... = 0,43180
» » Isopurpurinlösung .... = 0,2671
» » Mischung .... = 0,36654

Die Mischung von Purpurin und Isopurpurin war so hergestellt, dafs in 1 ccm der Lösung des Farbstoffgemisches enthalten waren in Grammen:

Purpurin	Isopurpurin
0,000389	0,000660

Gefunden wurden nach Einsetzung der entsprechenden Daten in die oben mitgeteilten Formeln:

$$x = \frac{(E'd - Eb)\,ac}{ad - bc}$$

und

$$y = \frac{(Ea - E'c)\,bd}{ad - bc}$$

ein Gehalt in Grammen per Kubikcentimeter für:

Purpurin	Isopurpurin
0,000375	0,000670

Das Verhältnis der beiden Farbstoffe in der Mischung war also:

	Gefundene Prozente	Wirklich vorhandene Prozente
Purpurin	35,9	37,1
Isopurpurin	64,1	62,9

Es sind dieses allerdings Abweichungen in den Gehaltsbestimmungen von gut einem Prozent; immerhin ist es interessant, dafs man auf spektrokolorimetrischem Wege Bestimmungen mit so aufserordentlich geringen Substanzmengen ausführen kann und auch da, wo andere Methoden im Stich lassen.

II. Bestimmung von Purpurin und Flavopurpurin nebeneinander.

1. Beobachtungen in einer Region bei der Fernrohreinstellung = 1200, Okularspalt = 60 Trommelteile.

	gefundener Extinktionskoëffizient
Für die Purpurinlösung bekannten Gehaltes	= 0,25182
Für die Flavopurpurinlösung bekannten Gehaltes	= 0,22185
Für das zu untersuchende Gemisch von Purpurin und Flavopurpurin	= 0,36152

2. Beobachtungen in einer zweiten Region, Fernrohreinstellung = 1450, Okularspalt = 60 Trommelteile.

	gefundener Extinktionskoëffizient
Für dieselbe Purpurinlösung	= 0,39794
» » Flavopurpurinlösung	= 0,46853
» » Mischung	= 0,55285

Flavopurpurin und Purpurin waren derart gemischt worden, dafs je in 1 Kubikcentimeter der Auflösung des Farbstoffgemisches in Grammen enthalten waren:

Purpurin	Flavopurpurin
0,00000582	0,0000150

Nach obiger Analyse wurde per Kubikcentimeter ein Gehalt in Grammen gefunden von:

Purpurin	Flavopurpurin
0,00000532	0,0000134



Das untersuchte Farbstoffgemisch besafs also folgende prozentische Zusammensetzung:

	Gefundene Prozente	Wirklich vorhandene Prozente
Purpurin	28,41	27,96
Flavopurpurin	71,58	72,04

III. Bestimmung von Purpurin und Flavopurpurin nebeneinander.

Es sei noch eine zweite Analyse eines Farbstoffgemisches von Purpurin und Flavopurpurin mitgeteilt, um zu zeigen, wie bei Wahl ungünstiger Versuchsbedingungen, z. B. bei Beobachtung der Extinktionskoëffizienten in zu lichtschwachen Regionen und bei zu grofsen Differenzen zwischen den Werten der beobachteten Extinktionskoëffizienten (siehe Anfang dieses Abschnittes) die Resultate bei weitem ungünstiger ausfallen.

1. Beobachtungen in einer Region bei der Fernrohreinstellung = 1137, Okularspalt = 60 Trommelteile.

	gefundener Extinktionskoëffizient
Für die bekannte Purpurinlösung	= 0,70995
» » » Flavopurpurinlösung....	= 0,54832
» das zu untersuchende Gemisch	= 0,88606

2. Beobachtungen in einer zweiten Region, Fernrohreinstellung = 1196, Okularspalt = 60 Trommelteile.

	gefundener Extinktionskoëffizient
Für dieselbe Purpurinlösung.............	= 1,12494
» » Flavopurpurinlösung	= 0,25182
» die Mischung	= 1,04576

Die Farbstoffmischung enthielt per Kubikcentimeter in Grammen:

Purpurin	Flavopurpurin
0,00010	0,000116

Gefunden wurde nach obiger Bestimmung:

Purpurin	Flavopurpurin
0,00013	0,00016

Die prozentische Zusammensetzung des Gemisches ergab sich hiernach wie folgt:

	Gefundene Prozente	Wirklich vorhandene Prozente
Purpurin	44,8	46,3
Flavopurpurin	55,2	53,7

Aus diesem letzten Beispiel sieht man, dafs man durch Beobachtung grofser Extinktionskoëffizienten leicht zu ungenauen Resultaten gelangt, und man es sich deshalb zur Regel machen soll, wie auch schon am Eingang dieses Abschnittes erwähnt wurde, nicht mit Extinktionskoëffizienten zu arbeiten, die gröfser sind, als 0,8—0,9, so dafs man den Spalt bei der Bestimmung nicht weiter als bis etwa auf 15, höchstens 12 Trommelteile verengen mufs.

Physiologische Spektralanalysen.

K. Vierordt selbst hat die von ihm ausgebildeten Methoden der quantitativen Spektralanalyse in umfassender Weise zur Bestimmung des Farbstoffgehaltes des Blutes, zur Untersuchung des Absorptionsspektrums des Harnes, sowie der Gallenfarbstoffe angewandt. Diese Arbeiten sind

in einheitlicher Weise zusammengefafst in den oben wiederholt citierten Werken: *Die Anwendung des Spektralapparates zur Photometrie der Absorptionsspektren und zur quantitativen chemischen Analyse,* Tübingen 1873, und in *Die quantitative Spektralanalyse in ihrer Anwendung auf Physiologie, Physik, Chemie und Technologie,* Tübingen 1876.

In Bezug auf die umfangreichen relativen Gehaltsbestimmungen der im menschlichen Körper vorkommenden Farbstoffe sei auf die VIERORDTschen Werke verwiesen; an dieser Stelle ist zur Vervollständigung des obigen Abschnittes eine kurze Zusammenstellung derjenigen bis jetzt bekannten Daten gegeben, welche direkt zur Berechnung der Absorptionsverhältnisse A genannter Farbstoffe führten. Die Gallenfarbstoffe sind sämtlich von K. VIERORDT bestimmt und die Resultate der Messungen in der *Zeitschrift für Biologie,* Band 9—11, veröffentlicht; die Absorptionskonstanten für die verschiedenen Hämoglobine wurden von G. HUFNER oder dessen Mitarbeitern ermittelt; es sind die entsprechenden Daten aus einer Reihe von Abhandlungen in der *Zeitschrift für physiologische Chemie,* Band 3—7, entnommen.

Absorptionsspektrum vom Oxyhämoglobin des Hundes.

Die Absorptionsverhältnisse der Hämoglobinfarbstoffe werden nach HÜFNER's Vorgange zumeist nur in zwei Spektralregionen bestimmt und zwar in den Bezirken:

$$D\,32\,E - D\,54\,E \text{ und } D\,63\,E - D\,79\,E,$$
$$\text{beziehungsweise } D\,63\,E - D\,84\,E.$$

Das »Absorptionsverhältnis« $\frac{c}{e}$ bezeichnet man nach HUFNER im ersten Bezirk mit A und in der zweiten Region mit A'. Ferner unterscheidet man zwischen den Absorp-

tionskonstanten der verschiedenen Hämoglobine, der Bezeichnungsweise nach, wie folgt:

Absorptionsverhältnisse des Oxyhämoglobins: A_o und A'_o
» » Hämoglobins: A_r » A'_r
» » Methämoglobins: A_m » A'_m
» » Kohlenoxydhämoglobins: A_c » A'_c

G. HÜFNER fand für das Oxyhämoglobin folgende Werte:

Gehalt von 1 ccm der Lösung an Oxyhämoglobin in Grammen	A_0	A'_0
0,0010514	0,001430	0,001128
0,0007812	0,001435	0,001114
0,0006647	0,001287	0,000999
—	0,001455	0,001158
—	0,001594	0,001154
—	0,001511	0,000977
—	—	0,001190
—	—	0,001164
Mittel	0,001452	0,001110

Sehr sorgfältige Bestimmungen des A_0 und A'_0 führte fernerhin C. NORDEN aus, dessen Resultate ebenfalls mitgeteilt seien, weil aus denselben ersichtlich ist, wie mit zunehmender Verdünnung der Lösung sich eine fortschreitende, wenn auch langsame Dissoziation des Oxyhämoglobins bemerkbar macht, indem die Werte für A mit abnehmender Konzentration gleichfalls abnehmen.

Absorptionsverhältnisse des Oxyhämoglobins nach C. Norden.

Gehalt von 1 ccm der Lösung an Oxydhämoglobin in Grammen	A_0	A'_0
0,001219	0,001368	0,001033
0,001204	0,001436	0,001054
0,001086	0,001361	0,001069
0,000906	0,001403	0,001065
0,000872	0,001362	0,001037
0,000747	0,001297	0,000984
0,000728	0,001333	0,000994
0,000653	0,001238	0,000950
0,000592	0,001256	0,000959
0,000584	0,001319	0,000992
0,000570	0,001354	0,001036
0,000514	0,001254	0,000948
0,000431	0,001264	0,000955

Im Anschlufs an die Untersuchung von Norden schlägt G. Hüfner vor, für die Absorptionsverhältnisse des Oxyhämoglobins folgende Werte zu benutzen:

$$A_0 = 0,001330$$
$$A'_0 = 0,001000$$

Absorptionsspektrum des Hämoglobins.

Für die Absorptionsverhältnisse A_r und A'_r vom Hämoglobin des Hundes fand G. Hüfner bei Untersuchung von Lösungen verschiedener Konzentration die auf der nächsten Seite folgenden Werte.

An späterer Stelle schlägt Hüfner vor, anstatt der aus diesen Zahlen gefundenen Mittelwerte

$$A_r = 0,001091$$

und

$$A'_r = 0,001351$$

zu setzen.

	A_r	A'_r
	0,001185	0,001453
	0,001172	0,001473
	0,001132	0,001510
	0,001178	0,001639
	0,001250	0,001526
	0,001282	0,001567
	0,001297	0,001475
	0,001337	0,001388
	0,001217	0,001362
	0,001163	—
	0,001207	—
Mittel	0,001220	0,001499

Absorptionsspektrum von Methämoglobin.

Die Konstanten dieses Hämoglobins wurden von J. Otto und G. Hüfner bestimmt und zwar:

$$A_m = 0{,}002602$$

$$A'_m = 0{,}001990$$

Absorptionsspektrum von Kohlenoxydhämoglobin.

Das Kohlenoxydhämoglobin wurde eingehend von J. Marshall gemessen, und es ist auch hier interessant zu sehen, dafs sich nicht stets $e : e' = c : c'$ verhalten mufs, sondern dafs speziell beim Kohlenoxydhämoglobin mit steigender Konzentration auch die Gröfse A im allgemeinen zunimmt.

Gehalt von 1 ccm der Lösung an Kohlenoxydhämoglobin in Grammen	A_c	A'_c
0,00078361	0,001126	0,000995
0,00082676	0,001272	0,001018
0,00089324	0,001272	0,001124
0,0012369	0,001281	0,001129
0,0012330	0,001302	0,001177
0,0011411	0,001317	0,001167
0,0012766	0,001320	0,001164
0,0010125	0,001339	0,001158
0,0011014	0,001343	0,001185
0,0016331	0,001390	0,001238
0,0013977	0,001393	0,001218
0,0015981	0,001412	0,001228
Mittel . . .	0,001314	0,001150

Im Folgenden ist eine Übersicht über die von K. VIERORDT untersuchten Absorptionsspektren von Gallenfarbstoffen gegeben.

Absorptionsspektrum einer Lösung von Bilirubin in Chloroform.

Spektralregion	Gehalt v. 1 ccm d. Lösung in Grammen	Licht-stärke	Extinktions-koëffizient	Absorptions-verhältnis
A — a	0,0005	0,80	0,09691	0,00516
a — B 22 C	"	0,67	0,17393	0,00287
B 22 C — C 15 D	"	0,59	0,22915	0,002182
C 15 D — C 65 D	"	0,56	0,25182	0,001985
C 65 D — D 11 E	"	0,48	0,31876	0,001569
D 11 E — D 50 E	"	0,46	0,33725	0,001483
D 50 E — D 87 E	"	0,36	0,44370	0,001127
D 87 E — E 8 F	"	0,265	0,57676	0,0008669
E 8 F — E 26 F	"	0,185	0,73283	0,0006823
E 26 F — F 45 F	0,00005	0,505	0,29671	0,0001685
E 45 F — E 63 F	"	0,37	0,43180	0,0001157
	0,000025	0,60	0,22185	0,0001127
F 63 F — E 80 F	0.00005	0,14	0,85388	0,00005856
	0,000025	0,38	0,42022	0,00005949
	0,0000125	0,62	0,20761	0,00006160
E 80 F — F	0,00005	0,045	1,34679	0,00003706
	0,000025	0,20	0,69897	0,00003577
	0,0000125	0,43	0,36654	0,00003410
F — F 10 G	0,000025	0,065	1,18709	0,00002106
	0,0000125	0,28	0,55285	0,00002261
	0,000005	0,55	0,25964	0,00001926
F 10 G — F 21 G	0,0000125	0,15	0,82391	0,00001518
	0,000005	0,45	0,34679	0,00001442
F 21 G — F 32 G	0,0000125	0,11	0,95861	0,00001304
	0,000005	0,39	0,40894	0,00001222
F 32 G — F 44 G	0,0000125	0,10	1,00000	0,00001250
	0,000005	0,35	0,45594	0,00001096
F 44 G — F 65 G	0,0000125	0,95	0,02228	0,00001223
	0,000005	0,34	0,46853	0,00001067
F 65 G — F 87 G	"	0,335	0,47496	0,00001053
F 87 G — G 10 H	"	0,31	0,50864	0,00000983
G 10 H — G 35 H	"	0,30	0,52288	0,00000956
G 35 H — G 60 H	"	0,28	0,55285	0,00000904

Absorptionsspektrum einer Lösung von Hydrobilirubin in Weingeist.

Spektralregion	Verdünnung, Gramme in 1 ccm	Licht-stärke	Extinktions-koëffizient	Absorptions-verhältnis
a — B 22 C	0,002	0,25	0,60206	0,003322
B 22 C — B 77 C	„	0,17	0,76956	0,002599
B 77 C — C 15 D	„	0,12	0,92082	0,002072
C 15 D — C 65 D	0,001	0,22	0,65758	0,001520
C 65 D — C 90 D	„	0,106	0,97470	0,001026
C 90 D — D 11 E	„	0,56	1,25182	0,000799
D 11 E — D 30 E	0,0005	0,092	1,03622	0,0004825
D 30 E — D 50 E	„	0,068	1,16750	0,0004283
D 50 E — D 68 E	„	0,047	1,32791	0,0003765
D 68 E — E 87 E	„	0,039	1,40894	0,000355
D 87 E — E 8 F	0,0005	0,016	1,7959	0,0002849
	0,00025	0,117	0,93182	0,0002660
E 8 F — E 26 F	0,0005	0,007	2,1549	0,000232
	0,00025	ca. 0,076	1,11919	0,0002234
	0,000125	0,29	0,53767	0,0002325
E 26 E — E 45 F	0,000125	0,15	0,82391	0,0001517
	0,0000625	0,375	0,42597	0,0001467
E 45 F — E 63 F	0,0000625	0,16	0,79588	0,0000785
	0,00003125	0,41	0,3872	0,00008071
E 63 F — F	0,0000625	0,066	1,1805	0,00005297
	0,00003125	0,286	0,5436	0,00005752
F — F 21 G	0,00003125	0,30	0,5229	0,00005976
F 21 G — F 44 G	0,0000625	0,25	0,6021	0,0001038
	0,00003125	0,493	0,3072	0,0001017
F 44 G — F 65 G	0,000125	0,092	1,03622	0,0001205
	0,0000625	0,29	0,53761	0,0001163
	0,00003125	0,542	0,26601	0,0001174
F 65 G — F 87 G	0,000125	0,145	0,83864	0,0001491
	0,0000625	0,38	0,42022	0,0001487
	0,00003125	0,62	0,2076	0,0001505
F 87 G — G 10 H	0,000125	0,20	0,69897	0,0001788
	0,0000625	0,44	0,3526	0,0001773
	0,00003125	0,68	0,1675	0,0001865

Absorptionsspektrum einer ammoniakalischen Lösung von Hydrobilirubin.

Spektralregion	Verdünnung, Gramme in 1 ccm	Licht-stärke	Extinktions-koëffizient	Absorptions-verhältnis
B 77 C — C 15 D	0,0018	0,45	0,34679	0,005194
C 15 D — C 40 D	„	0,32	0,49483	0,003613
C 40 D — C 65 D	„	0,185	0,73283	0.002458
C 65 D — C 90 D	„	0.077	1,11351	0.001618
C 90 D — D 11 E	„	0,0419	1,37779	0,001307
D 11 E — D 30 E	0,0018	0,0275	1,56067	0,001154
	0,0009	0,17	0,76956	0,001169
D 30 E — D 50 E	0,0018	0,0209	1,76986	0,001072
	0,0009	0,127	0,89620	0,001004
D 50 E — D 60 E	0,0009	0,091	1,04096	0,000865
D 60 E — D 87 E	0,0009	0,069	1,16116	0,000775
D 87 E — E 8 F	0,00045	0,096	1,01773	0,000442
	0,000225	0,303	0,51856	0,000434
E 8 F — E 18 F	0,000225	0,103	0,98719	0,000227
	0,0001125	0,297	0,52726	0,000213
	0,00005625	0,54	0,26601	0,000211
E 18 F — E 63 F	0,0001125	0,044	1,35164	0,0000832
	0.00005625	0,203	0,69225	0,0000812
	0,000028125	0,46	0,33725	0,0000834
E 63 F — E 80 F	0,0001125	0,063	1,99929	0,0000938
	0,00005625	0,232	0,63452	0,0000885
E 80 F — F	0,0001125	0,081	1,09152	0,0001031
	0,00005625	0,276	0,55910	0,0001006
F — F 10 G	0.0001125	0,113	0,94693	0,0001188
F 10 G — F 21 G	„	0,146	0,83565	0,0001346
F 21 G — F 32 G	„	0,169	0,77212	0,0001457
F 32 G — F 44 G	„	0,221	0,65561	0,0001716
F 44 G — F 65 G	„	0,228	0,64207	0,0001752
	0,00005625	0,46	0,32725	0,0001719
F 65 G — F 87 G	0,00002625	0,52	0,28400	0,0001981
F 87 G — G 10 H	„	0,49	0,30981	0,0001816
G 10 H — G 35 H	„	0,42	0,37676	0,0001493
	0,000028125	0,65	„	0,0001503
G 35 H — G 60 H	0,00002625	0,463	0,3344	0,0001682
	0,000028125	0,605	0,16431	0,0001715

Absorptionsspektrum einer Lösung von Tribrombilirubin in Weingeist.

Spektralregion	Gehalt v. 1 ccm d. Lösung in Grammen	Extinktions-koëffizient	Absorptions-verhältnis
A — A 75 a	0,000342	0,39255	0,0008713
A 75 a — a 62 B	"	0,69897	0,0004886
a 62 B — B 11 C	"	0,76956	0,0004444
B 11 C — B 44 C	0,000171	0,44978	0,0003802
B 44 C — B 90 C	"	0,41454	0,0004125
B 90 C — C 15 D	"	0,52288	0.0003271
C 15 D — C 40 D	"	0,53018	0,0003225
C 40 D — C 70 D	"	0,61084	0,0002799
C 70 D — D	"	0,72125	0,0002371
D — D 26 E	"	0,72585	0,0002356
	0,0000855	0,36654	0,0002333
D 26 E — D 50 E	"	0,39255	0,0002178
D 50 E — D 70 E	"	0,40894	0,0002091
D 70 E — D 84 E	"	0,37676	0,0002269
D 84 E — E 7 F	"	0,32791	0,0002608
E 7 F — E 26 F	"	0,30540	0,0002800
E 26 F — E 45 F	"	0,29243	0,0002924
E 45 F — E 63 F	"	0,27573	0,0003101
E 63 F — E 80 F	"	0,24413	0,0003502
E 80 F — F 11 G	0,000171	0,4948	0,0003456
F 11 G — F 22 G	"	0,51571	0,0003316
F 22 G — F 33 G	"	0,54061	0,0003472
F 33 G — F 44 G	"	0,56864	0,0002999
F 44 G — F 65 G	"	0,60206	0,0002840
F 65 G — F 87 G	"	0,65758	0,0002601
F 87 G — G 10 H	"	0,74473	0,0002196

Absorptionsspektrum einer Lösung von Tribrombilirubin in essigsäurehaltigem Alkohol.

Spektralregion	Gehalt v. 1 ccm d. Lösung in Grammen	Extinktionskoëffizient	Absorptionsverhältnis
A — a	0,000342	0,5850	0,000586
a — b 15 C	0,000171	0,5436	0,000314
b 15 C — C 20 D	"	0,5591	0,000306
C 20 D — C 70 D	"	0,6003	0,000285
C 70 D — D 11 E	"	0,6517	0,000262
D 11 E — D 30 E	"	0,7721	0,000221
	0,0000855	0,3819	0,000224
D 30 E — D 50 E	0,000171	0,7747	0,000221
	0,0000855	0,3768	0,000227
D 50 E — D 70 E	0,000171	0,7825	0,000218
	0,0000855	0,3979	0,000215
D 70 E — D 88 E	"	0,3716	0,000230
D 88 E — E 7 F	"	0,3279	0,000261
E 7 F — E 26 F	0,000171	0,6020	0,000284
	0,0000855	0,3098	0,000276
E 26 F — E 44 F	"	0,2865	0,000298
E 44 F — E 63 F	"	0,3010	0,000284
E 63 F — E 80 F	0,000171	0,6020	0,000284
	0,0000855	0,2924	0,000292
E 80 F — F	"	0,3142	0,000272
F — F 22 G	0,000171	0,5559	0,0003076
	0,0000855	0,2636	0,0003244
F 22 G — F 43 G	"	0,2882	0,0002966
F 43 G — F 64 G	"	0,3098	0,0002760
F 64 G — F 87 G	"	0,3372	0,0002535
F 87 G — G 10 H	"	0,4123	0,0002073
G 10 H — G 34 H	"	0,5114	0,0001672
G 34 H — G 60 H	"	0,5376	0,0001591

Absorptionsspektrum einer alkalischen Lösung von Biliverdin.

Spektralregion	Gehalt v. 1 ccm d. Lösung in Grammen	Licht-stärke	Extinktions-koëffizient	Absorptions-verhältnis
	0,0005	0,09	1,0457	
A — a	0,00025	0,22	0,6575	0,00044
	0,00003125	0,845	0,0731	
	0,0005	0,055	1,2596	
a — B 22 C	0,00025	0,25	0,6020	0,000398
	0,00003125	0,785	0,1050	
	0,0005	0,042	1,3769	
B 22 C — C 15 D	0,00025	0,195	0,7099	0,000352
	0,00003125	0,74	0,1307	
C 15 D — C 65 D	0,00025	0,155	0,8096	0,000302
	0,00003125	0,758	0,1204	
	0,00025	0,11	0,9586	
C 65 D — D 11 E	0,000125	0,33	0,4815	0,0002561
	0,00003125	0,714	0,1462	
	0,00025	0,098	1,0078	
D 11 E — D 50 E	0,000125	0,35	0,4559	0,000254
	0,00003125	0,737	0,1325	
	0,00025	0,085	1,070	
D 50 E — D 88 E	0,000125	0,29	0,5376	0,000233
	0,00003125	0,727	0,1384	
	0,00025	0,065	1,1938	
D 88 E — E 26 F	0,000125	0,23	0,6328	0,000205
	0,0000625	0,48	0,3098	
	0,00003125	0,705	0,1518	
	0,000125	0,22	0,6575	
E 26 F — E 44 F	0,0000625	0,45	0,3468	0,0001847
	0,00003125	0,66	0,1804	
	0,000125	0,20	0,6989	
E 44 F — E 63 F	0,0000625	0,43	0,3665	0,0001738
	0,00003125	0,64	0,1938	

Spektralregion	Gehalt v. 1 ccm d. Lösung in Grammen	Licht-stärke	Extinktions-koëffizient	Absorptions-verhältnis
E 63 F — E 81 F	0,000125	0,16	0,7958	0,0001460
	0,0000625	0,355	0,4497	
	0,00003125	0,59	0,2291	
	0,000015625	0,74	0,1308	
E 81 F — F	0,000125	0,12	0,9208	0,0001312
	0,0000625	0,34	0,4685	
	0,00003125	0,545	0,2626	
	0,000015625	0,73	0,1367	
F — F 11 G	0,0000625	0,275	0,5606	0,0001091
	0,00003125	0,51	0,2933	
	0,000015625	0,71	0,1487	
F 11 G — F 22 G	0,0000625	0,215	0,6675	0,00009229
	0,00003125	0,45	0,3467	
	0,000015625	0,675	0,1707	
F 22 G — F 33 G	0,0000625	0,17	0,7695	0,00008017
	0,00003125	0,41	0,3872	
	0,000015625	0,62	0,2076	
F 33 G — F 43 G	0,0000625	0,158	0,8013	0,00007656
	0,00003125	0,39	0,4089	
	0,000015625	0,605	0,2182	
F 43 G — F 64 G	0,0000625	0,115	0,9393	0,00006491
	0,00003125	0,315	0,5016	
	0,000015625	0,57	0,2441	
F 64 G — F 87 G	0,00003125	0,247	0,6073	0,00005111
	0,000015625	0,49	0,3098	
F 87 G — G 10 H	0,00003125	0,21	0,6778	0,00004576
	0,000015625	0,45	0,3468	
G 10 H — G 34 H	0,00003125	0,18	0,7447	0,00004218
	0,000015625	0,43	0,3665	

Absorptionsspektrum einer Lösung von Biliverdin in Weingeist.

Spektralregion	Gehalt v. 1 ccm d. Lösung in Grammen	Lichtstärke	Extinktionskoëffizient	Absorptionsverhältnis
jenseits A	0,0001412	0,44	0,3565	0,000396
A — a	"	0,35	0,4559	0,0003098
a — B 22 C	"	0,256	0,5917	0,0002387
B 22 C — C 65 D	"	0,22	0,6575	0,0002148
C 65 D — D 11 E	"	0,233	0,6326	0,0002232
D 11 E — D 50 E	"	0,243	0,6144	0,0002299
D 50 E — D 87 E	"	0,22	0,6575	0,0002148
	0,00007062	0,47	0,3279	0,0002154
D 87 E — E 26 F	0,0001412	0,17	0,7695	0,0001835
	0,00007062	0,427	0,3695	0,0001911
E 26 F — E 63 F	0,0001412	0,14	0,8538	0,0001654
	0,00007062	0,39	0,4089	0,0001727
E 63 F — E 80 F	0,0001412	0,092	1,0362	0,0001363
	0,00007062	0,333	0,4775	0,0001479
E 80 F — F	0,0001412	0,055	1,2596	0,0001122
	0,00007062	0,255	0,59346	0,0001190
F — F 10 G	"	0,204	0,69037	0,0001023
F 10 G — F 21 G	0,00003531	0,375	0,4259	0,0000827
	0,00007062	0,15	0,8239	0,0000857
F 21 G — F 32 G	"	0,10	1,0000	0,0000706
	0,00003531	0,31	0,5086	0,0000694
F 32 G — F 44 G	0,00007062	0,10	1,0000	0,0000706
	0,00003531	0,28	0,5528	0,00006387
F 44 G — F 65 G	"	0,222	0,6556	0,00005386
	0,000017655	0,445	0,3516	0,00005020
F 65 G — F 87 G	0,00003531	0,17	0,7695	0,00004589
	0,000017655	0,375	0,4259	0,00004145
F 87 G — G 10 H	"	0,31	0,5086	0,00003471
G 10 H — G 35 H	"	0,27	0,5686	0,00003104
G 35 H — G 60 H	"	0,20	0,6989	0,00002526

Absorptionsspektrum einer Lösung von Choletelin in Weingeist.

Spektralregion	Gehalt v. 1 ccm d. Lösung in Grammen	Licht-stärke	Extinktions-koëffizient	Absorptions-verhältnis
C — C 25 D	0,0025	0,475	0,32331	0,007733
	0,00125	0,685	0,16431	0,007607
C 25 D — C 75 D	0,0025	0,32	0,4948	0,005052
	0,00125	0,55	0,2596	0,004814
C 75 D — D 4 E	0,0025	0,22	0,6575	0,003801
	0,000625	0,68	0,16750	0,003730
D 4 E — D 26 E	0,00125	0,31	0,50864	0,002468
	0,000625	0,54	0,2676	0,002335
D 26 E — D 50 E	0,00125	0,235	0,62894	0,001986
	0,000625	0,48	0,31876	0,001961
	0,0003125	0,68	0,16750	0,001865
D 50 E — D 88 E	0,00125	0,17	0,76956	0,001624
	0,000625	0,41	0,38722	0,001614
	0,0003125	0,645	0,1904	0,001640
D 88 E — E 7 F	0,000625	0,29	0,53761	0,001163
	0,0003125	0,55	0,25964	0,001215
E 7 F — E 26 F	0,000625	0,27	0,56864	0,001099
	0,0003125	0,50	0,30103	0,001038
E 26 F — E 44 F	0,000625	0,23	0,63828	0,0009792
	0,0003125	0,45	0,34679	0,0009011
E 44 F — E 63 F	0,0003125	0,42	0,37676	0,0008294
	0,00015625	0,63	0,20066	0,0007787
E 63 F — E 81 F	0,0003125	0,38	0,42022	0,0007437
	0,00015625	0,60	0,22185	0,0007043
E 81 F — F	0,0003125	0,32	0,49488	0,0006315
	0,00015625	0,55	0,25964	0,0006018
F — F 11 G	0,0003125	0,28	0,5528	0,0005655
	0,00015625	0,52	0,2840	0,0006173
F 11 G — F 22 G	0,0003125	0,25	0,6020	0,0005191
	0,00015625	0,50	0,30103	0,0005191
F 22 G — F 33 G	0,0003125	0,22	0,65758	0,0004752
	0,00015625	0,465	0,3325	0,0004698
F 33 G — F 44 G	0,0003125	0,19	0,72125	0,0004333
	0,00015625	0,425	0,3716	0,0004204
F 44 G — F 65 G	„	0,345	0,46219	0,0003381
F 65 G — F 87 G	„	0,275	0,56067	0,0002787

Anhang.

I. Lichtverlust durch Reflexion und Absorption.

A. Theoretisches.

Lichtverlust durch Reflexion.

Der Intensitätsverlust, welchen ein Lichtstrahl beim Durchgange durch eine planparallele Schicht irgend einer Substanz erleidet, setzt sich aus zwei Teilen zusammen: aus dem Verlust infolge der Reflexion an der Eintritts- und an der Austrittsfläche, und aus dem durch die Masse der Substanz bewirkten Absorptionsverlust.

Wenn die Oberflächen der betreffenden Substanz diffus reflektieren (mattgeschliffene Glasscheibe), so ist der Reflexionsverlust abhängig von der Beschaffenheit der Oberflächen; je nachdem die Körnung derselben feiner oder gröber ist, wird dieser Verlust ein verschiedener sein. Sofern man es aber zu thun hat mit der reinen Oberfläche einer Flüssigkeit, mit der an Glas oder an einen Kristall grenzenden Flüssigkeit oder mit vollkommen polierten Flächen fester Körper, folgt dieser Reflexionsverlust exakten, aus der Natur der Lichtbewegung abzuleitenden Gesetzen. Nach denselben findet bei dem jedesmaligen Übergange eines Lichtstrahles von einem Medium in ein anderes ein Lichtverlust statt, welcher abhängig ist von dem Verhältnis der Berechnungsexponenten der beiden Medien zu einander.

Zuerst hat YOUNG unter Zugrundelegung des Prinzips der lebendigen Kräfte Gleichungen für den Reflexionsverlust aufgestellt. Diese Gleichungen, welchen nur eine beschränkte Gültigkeit zukommt, sind in der den allgemeinen Fall umfassenden Reflexionstheorie FRESNELS[1] mit enthalten. Von etwas anderen Prinzipien ausgehend ist sodann NEUMANN[2] zu denselben Resultaten gelangt wie FRESNEL. Die Richtigkeit dieser Formeln ist auf experimentellem Wege vielfach nachgewiesen worden, so durch die polarimetrischen Messungen von BREWSTER und SEEBECK, durch photometrische Messungen von BOUGUER, ARAGO und GLAN, durch Messungen der reflektierten Wärmestrahlen von PROVOSTAYE und DESAINS.[3]

Ein weiteres Eingehen auf die äufserst interessante theoretische Seite der FRESNELschen Reflexionsgesetze mufs hier, wo zumeist praktische Zwecke ins Auge gefafst werden sollen, unterbleiben; es seien deshalb nur die Resultate mitgeteilt, welche zu der weiteren Betrachtung unentbehrlich sind.

Da bei der Reflexion das Licht polarisiert wird, so hat man den eintretenden Strahl natürlichen Lichtes in zwei senkrecht auf einander polarisierte Strahlen zerlegt zu denken und für jeden derselben den Lichtverlust zu berechnen. Die beiden erhaltenen Resultate ergeben durch ihre Summe dann den Gesamtverlust.

Es sei $I = 1$ die Intensität des nicht polarisierten Lichtstrahles vor dem Durchgange durch eine Oberfläche

---

[1] *Ann. de chim. und phys.* (2), 17, S. 190 (1821) und (2), 46 S. 225 (1823).

[2] *Abhdlgen. Berl. Akademie* 1835.

[3] Eine vollständige Zusammenstellung dieser Versuche bei E. VERDET, *Wellentheorie des Lichtes.* Deutsch von K. EXNER, Braunschweig 1887.

eines durchsichtigen Mediums, dann sind die Intensitäten i_p und i_s der diesen Strahl zusammensetzenden in der Einfallsebene und senkrecht darauf polarisierten Strahlen einander gleich:

$$I = i_p + i_s = 1$$

$$i^p = i_s = 0{,}5$$

Es sei ferner φ der Einfallswinkel des Strahles, ψ der Brechungswinkel, so dafs also

$$\sin \varphi = n . \sin \psi$$

wo n der Brechungsexponent des zweiten Mediums gegen das erste bedeutet. Bezeichnet man ferner mit I_1 die Gesamtintensität des Strahles nach der Brechung an der Oberfläche, mit i_{1p} und i_{1s} die Intensitäten parallel und senkrecht zur Einfallsebene, so ist nach der FRESNELschen Reflexionstheorie:

$$i_{1p} = i_p \left(1 - \frac{\tan^2(\varphi - \psi)}{\tan^2(\varphi + \psi)}\right)$$

$$i_{1s} = i_s \left(1 - \frac{\sin^2(\varphi - \psi)}{\sin^1(\varphi + \psi)}\right)$$

Also

$$I_1 = 1 - \tfrac{1}{2}\left[\frac{\tan^2(\varphi - \psi)}{\tan^2(\varphi + \psi)} + \frac{\sin^2(\varphi - \psi)}{\sin^2(\varphi - \psi)}\right]$$

Ein besonders bei Benutzung von planparallelen Schichten häufig vorkommender Fall ist derjenige, dafs die Strahlen senkrecht die Oberfläche treffen, also der Einfallswinkel φ und infolgedessen auch der Brechungswinkel ψ, gleich Null ist.

In diesem Falle kann man anstatt der Sinus und Tangenten überall die Winkel selbst setzen, es wird dann $\varphi = n . \psi$, und der Ausdruck für die Intensität nach dem Durchgange durch eine Oberfläche kommt auf die einfache Form

$$I_1 = 1 - \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$$

Man sieht hieraus, dafs selbst bei vollkommen polierten Oberflächen als Folge der Natur der Ätherbewegung auch bei senkrechtem Durchgang durch eine Fläche eine Verminderung der ursprünglichen Helligkeit um die Gröfse $\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$ stattfinden mufs.[1]

Bei dem Durchgange durch eine planparallele Platte erleidet der Lichtstrahl beim Durchgange durch die zweite Oberfläche den nämlichen Lichtverlust, so dafs die übrigbleibende Helligkeit nach dem Austritte aus solcher Platte

$$I_2 = I_1^2$$

sein würde.

Dieses ist jedoch nicht vollständig richtig, da die stattfindende mehrmalige Reflexion der in der planparallelen Platte zwischen beiden Oberflächen hin und her gehenden Strahlen hierbei nicht berücksichtigt worden ist. Es läfst sich der Vorgang aber mit Leichtigkeit auch genau darstellen.

Die Intensität des durch die erste Fläche hindurchgegangenen Strahles war I_1. An der zweiten Fläche wird die Quantität $(1 - I_1)\ I_1$ reflektiert, während die Lichtmenge I_1^2 hindurchgeht. Die reflektierten Strahlen werden bei Rückkehr an der ersten Fläche nochmals reflektiert und

[1] Ist $n = 1$ so wird $I_1 = \frac{(n+1)^2 - (n-1)^2}{(n+1)^2} = 1$, es findet also offenbar kein Lichtverlust durch Reflexion statt. Jedoch hat RAYLEIGH (B. A. REPORT 1887, Manchester 1888) gefunden, dafs selbst bei frisch polierten Flächen infolge der Wirkung der Oberflächenschichten thatsächlich eine geringe Reflexion stattfindet. Auch CONROY (*Proc. Roy. Soc. Ldn.* 45, 101, 1889) fand, dafs durch das Polieren der Brechungsindex der oberflächlichen Schicht verändert wird und deshalb der thatsächliche Reflexionsverlust an polierten Flächen nicht ganz genau den FRESNELschen Formeln entspricht.

zwar in der Menge $(1 - I_1)^2 I_1$ und haben beim Austritte an der zweiten Fläche die Intensität $(1 - I_1)^2 I_1^2$. Dieser Strahl ist also im Innern der Platte zweimal reflektiert. Der viermal reflektierte Strahl hat beim Austritte aus der Platte die Intensität $(1 - I_1)^4 I_1^2$ und so fort, so dafs man

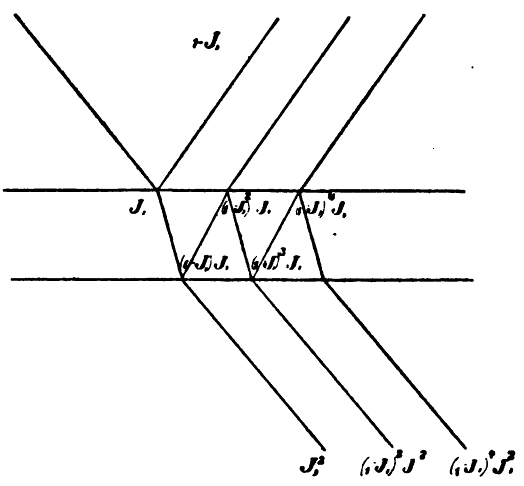


Fig. 32.

für die Gesamtintensitäten der aus der planparallelen Schicht austretenden Strahlen den Ausdruck hat

$$I_2 = I_1^2 + I_1^2 (1 - I_1)^2 + I_1^2 (1 - I_1)^4 + \dots\dots$$

$$= I_1^2 \frac{1}{1 - (1 - I_1)^2} = \frac{I_1}{2 - I_1}$$ [1]

---

[1] Bereits LAMBERT (*Photometria* 1760) entwickelte dieselbe Formel für den vorliegenden Fall, bei ihm ist die Menge des durchgehenden Lichtes $N = \frac{1 - q}{1 + p}$, wo das Verhältnis der einfallenden und zurückgeworfenen Strahlen an der ersten Fläche $1 : q$, an der zweiten $1 : p$ ist. Diese Formel geht in die obige über, wenn man $p = q = I_1$ setzt.

Ebenso ist die von STOKES (*Proc. Roy. Soc.* 11, 545 und *Phil. Mag.*

Ist die Gröfse $(I - I_1)$ sehr klein, so ist I_2 allerdings nahezu $= I_1^2$, andernfalls ist aber der Faktor $\frac{1}{1-(1-I_1)^2}$ nicht zu vernachlässigen.

Es mufs hier ausdrücklich bemerkt werden, dafs die entwickelten Formeln, ebenso wie die noch folgenden ähnlichen, nur für die in einer Richtung polarisierten Strahlen gelten. Es mufs also für jeden der beiden senkrecht aufeinander polarisierten Strahlenbüschel die Rechnung den gegebenen Formeln entsprechend ausgeführt, und die beiden Resultate addiert werden, um die Gesamthelligkeit des durchgegangenen Lichtes zu erhalten.

Die im Folgenden gegebenen Zahlen haben den Zweck, von der Gröfse des durch Reflexion entstehenden Lichtverlustes in den praktisch vorkommenden Fällen ein Bild zu geben.

Es sei zuerst der Reflexionsverlust durch eine planparallele Flintglasplatte angeführt. Es wurde hierzu gewählt das bekannte und viel zu planparallelen Platten, Reflexionsprismen und dergleichen verwendete sogenannte »Dense Flint«, wie es auch unter Nr. 36 in dem Verzeichnis des Glastechnischen Laboratoriums in Jena enthalten ist. Nebenbei sei hier bemerkt, dafs der Lichtverlust infolge der Reflexion bei den gewöhnlichen Reflexionsprismen, bei welchen im Innern eine totale Reflexion stattfindet, genau der gleiche ist wie bei planparallelen Platten, da auch hier die Lichtstrahlen nur einmal von Luft in Glas und von Glas in Luft übergehen.

---

[4], 24, 480; 1862) gegebene Formel $t = \frac{(1-\varsigma)^2}{1-\varsigma^2}$ dieselbe, sobald man nur für $\varsigma - 1$ unsere Gröfse I_1 setzt.

Auch bei NEUMANN (*Vorlesungen über Optik*) und CLAUSIUS (CRELLES *Journ.* Bd. 36) findet sich dieselbe Formel.

Für die der FRAUNHOFERschen Linie E, also dem hellsten Teile des Spektrums entsprechenden Strahlen ist der Brechungsexponent dieses Glases = 1,62888. Es ist, wenn die Intensität des auffallenden Lichtes = 1 gesetzt wird

bei einen Einfallswinkel von	$\varphi = 0^0$	30^0	45^0
die Intensität der durch die erste Fläche hindurchgehenden Lichtstrahlen . . .	$I_1 = 0{,}943$	0 941	0,932
diejenige der durch die zweite Fläche gehenden Strahlen	$I_2 = \frac{I_1}{2 - I_1} = 0{,}892$	0,889	0,873

60^0	65^0	70^0	75^0	80^0	85^0	90^0
0,891	0,858	0,808	0,728	9,596	0,377	0,000
0,803	0,751	0,678	0,572	0,425	0,232	0,000

Selbst bei senkrechtem Einfall der Strahlen gehen also durch Reflexion beim Durchgange durch eine planparallele Flintglasplatte 11 % der Intensität verloren. Dieser Lichtverlust bleibt bis zu einem Einfallswinkel von etwa 30^0 fast konstant, steigt aber bei gröfserem Einfallswinkel schnell, bei $\varphi = 90^0$, also bei streifender Imidenz, geht gar kein Licht mehr hindurch.

Da zwischen 0 und 30^0 Einfallswinkel sich der Lichtverlust nur wenig ändert und bei den meisten Anwendungen von planparallelen Platten und Reflexionsprismen keine gröfseren Eintrittswinkel vorkommen, so ist hierbei hauptsächlich der Lichtverlust bei normalem Einfall ($\varphi = 0^0$) von Interesse; auf diese kleinen Winkel beziehen sich denn auch die folgenden Zahlen für den Lichtverlust durch eine planparallele Platte von demselben Flintglase und für verschiedene Teile des Sonnenspektrums:

FRAUNHOFERsche Linie		A	B	C	D
Brechungsexponent		1,6122	1,6157	1,6175	1,6224
Eine Fläche	I_1	0,945	0,945	0,944	0,944
Zwei Flächen	I_2	0,896	0,895	0,894	0,894

		E	F	G	H
		1,6289	1,6347	1,6461	1,6562
		0,943	0,942	0,940	0,939
		0,892	0,890	0,887	0,885

Der Lichtverlust nimmt also nach dem violetten Ende des Spektrums hin allmählich zu, wenn auch in nicht sehr starkem Mafse. Es wird also das durch eine solche Platte hindurchgegangene Licht, allein infolge der Reflexion — ohne die in der Masse der Platte etwa noch ausgeübte Absorption — weniger der stärker brechbaren und mehr der weniger brechbaren Strahlen enthalten als das einfallende Licht, also ersteres eine etwas rötlichere Farbe besitzen als letzteres.

Hierdurch erklärt sich auch eine Beobachtung VOLLERS[1], dafs beim Durchgange von Licht durch Linsen der Reflexionsverlust für rötliche Lichtquellen geringer ist als für weifse.

Endlich seien für einige häufig vorkommende Flüssigkeiten die betreffenden Zahlen für den hellsten Teil des Spektrums bei senkrechtem Auffall der Lichtstrahlen angegeben:

	Wasser	Alkohol und Äther	Salzsäure	Schwefelsäure	Schwefel-Wasserstoff
n	1,336	1,374	1,413	1,440	1,643
I_1	0,979	0,975	0,972	0,968	0,941
I_2	0,959	0,952	0,946	0,958	0,888

[1] Über die Anwendung von Dispersionslinsen zu photom. Zwecken *Abhdlg. d. Naturw. Vereins,* Hamburg, Bd. 7, 53 (1883).

Für verschiedene Glassorten, deren Brechungsindex bekanntlich zwischen 1,5 und 1,8 schwankt, gelten folgende Zahlen:

n	1,5	1,6	1,7	1,8
I_1	0,960	0,947	0,933	0,918
I_2	0,923	8,899	0,874	0,849

Es sollen endlich noch die beiden in der Praxis ziemlich häufig vorkommenden Fälle untersucht werden, dafs eine gröfsere Anzahl von planparallelen Platten oder eine zwischen zwei solchen Platten eingeschlossene Flüssigkeit in Betracht kommt.

Es sei also zuerst hinter eine planparallele Platte, für welche die durch die zweite Fläche hindurchgegangene Lichtmenge I_2 bereits in obigem entwickelt wurde, eine zweite ebensolche Platte aufgestellt und zwar parallel mit der ersten und von derselben durch eine Luftschicht getrennt. Dann gilt die für die erste Fläche berechnete Reflexionsverlust $(1 - I_1)$ auch für die übrigen Übergänge von Luft in Glas oder umgekehrt.

Es mufs nun die Lichtmenge I_3, welche durch die erste Oberfläche der zweiten Platte hindurchgeht, festgestellt werden. Zwischen der zweiten und dritten Fläche findet ebenso wie im Innern der planparallelen Glasplatte ein vielmaliges Hin- und Hergehen der Lichtstrahlen statt, von welchen bei jedesmaliger Ankunft an der dritten Fläche ein Teil hindurchgeht. Es wiederholt sich hier also dieselbe Betrachtung, wie sie früher bei der planparallelen Platte gemacht wurde, und zwar mit Zugrundelegung desselben Faktors I_1 wie dort, wodurch sich ergiebt

$$I_3 = I_2 \frac{1}{2 - I_1} \left[1 + \left(\frac{1 - I_1}{2 - I_1} \right)^2 \right]$$

Die hinzugekommene Gröfse $\left(\frac{1-I_1}{2-I_1}\right)^2$ ist aber verhältnismäfsig sehr klein, ihr Wert beträgt z. B. für $n = 1{,}5$ nur 0,00038, so dafs man sie allenfalls vernachlässigen könnte.

Man kann aber auf einfache Weise eine auch für eine gröfsere Anzahl von Platten gültige Beziehung aufstellen, wenn man die Aufgabe nach dem Vorgange von STOCKES allgemein auffafst.

Es sei ein System von m einander parallelen Platten gegeben, die auf dasselbe auffallende Lichtmenge sei gleich der Einheit, und es mögen die Gesamtintensitäten sämtlicher reflektierter Strahlen $\varphi(m)$ sein, diejenige sämtlicher hier durchgehender $\psi(m)$. Sodann sei ein zweites System von $(m + n)$ Platten angenommen und dieses in zwei Gruppen von m- und n-Platten geteilt gedacht. Von der ersten Gruppe wird das Licht $\varphi(m)$ reflektiert und die Lichtmenge $\psi(m)$ hindurchgelassen werden. Von der letzteren wird durch die zweite Gruppe $\psi(m)\,\psi(n)$ hindurchgelassen und $\psi(m)\,\varphi(n)$ reflektiert werden. Die letzte Lichtmenge gelangt wieder zur ersten Gruppe, und diese läfst $\psi(m)^2\,\varphi(n)$ durch und reflektirt $\psi(m)\,\varphi(n)\,\varphi(m)$, und hiervon wird wieder $\psi(m)\,\varphi(n)\,\varphi(m)\,\psi(n)$ durch die Gruppe von n-Platten hindurchgehen. Durch Fortsetzung der Betrachtung erhält man für die Menge des durch das ganze System von $(m + n)$ Platten hindurchgegangenen Lichtes die geometrische Reihe:

$$\psi(m+n) = \psi(m)\,\psi(n) + \psi(m)\,\varphi(n)\,\varphi(m)\,\psi(n) + \psi(m)\,(\varphi n)^2\,(\varphi m)^2\,\psi(n) + \ldots\ldots$$

oder

$$\psi(m+n) = \frac{\psi(m)\,\psi(n)}{1-\varphi(m)\,\varphi(n)}$$

Nun ist bereits bekannt die durch eine einzige Glasplatte hindurchgegangene Lichtmenge

$$I_2 = \psi(1) = \frac{I_1}{2 - I_1}$$

Setzt man nun $m = 1$ und n der Reihe nach $= 1, 2, 3 \ldots . n - 1$, so erhält man auf leichte Weise die durch $2, 3, 4 \ldots . n$ Platten hindurchgehende Lichtmenge:

$$\text{1 Platte } \psi(1) = I_2 = \frac{I_1}{2 - I_1}$$

$$\text{2 Platten } \psi(2) = I_4 = \frac{I_1}{4 - 3 I_1}$$

$$\text{3 Platten } \psi(3) = I_6 = \frac{I_1}{6 - 5 I_1}$$

$$\text{4 Platten } \psi(4) = I_8 = \frac{I_1}{8 - 7 I_1}$$

$$n \text{ Platten } \psi(n) = I_{2n} = \frac{I_1}{2n - (2n - 1) I_1}$$

In diesen Ausdrücken bedeutet I_1 immer diejenige Lichtmenge, welche nach den FRESNELschen Intensitätsformeln durch eine einzige Trennungsfläche zwischen Luft und Glas hindurchgeht. — [1]

Befindet sich eine Flüssigkeit zwischen zwei einander parallelen planparallelen Glasplatten, so möge i die Intensität des Lichtes nach dem Durchgange durch die Trennungsfläche zwischen Glas und Flüssigkeit sein, die auf diese Fläche anffallende Menge $= 1$ vorausgesetzt. Denn wenn

[1] STOKES behandelt den Fall durch Einführung von Hülfsgröfsen, die vorstehende Entwickelung scheint bedeutend einfacher.

$$I_2 = I_1 [i + i(1-i)(1-I_1) + i(1-i)^2(1-I_1)^2 + \dots\dots]$$

$$= I_1 \frac{i}{i + I_1 - i I_1}$$

$$I_3 = I_2 \frac{1}{2-i} = I_1 \frac{i}{(2-i)(i + I_1 - i I_1)}$$

und endlich die aus der letzten Fläche des Gefäfses austretende Lichtmenge

$$I_4 = I_3 \frac{I_1}{i + I_1 - i I_1} = I_1{}^2 \frac{i}{(2-i)(i + I_1 - i I_1)^2}$$

Handelt es sich um ein planparalleles mit Wasser gefülltes Glasgefäfs, so wird

$$I_4 = 0{,}916$$

wenn man als Brechungsindices für das Glas 1,5, für das Wasser 1,336 und normalen Einfall der Strahlen annimmt.

Ist das Gefäfs leer, so hat man zwei planparallele Platten hintereinander, also

$$I_4 = \frac{I_1}{4 - 3 I_1} = 0{,}857$$ [1]

das Verhältnis beider Lichtmengen zu einander ist demgemäfs 1 : 0,936. (VIERORDT giebt an 1 : 08).

Befindet sich hingegen in dem Gefäfs mit Wasser noch ein planparalleler Glaskörper, wie bei den Absorptionsgefäfsen mit SCHULZschem Glaswürfel, so findet sich

$$I_6 = 0{,}910$$

---

[1] HERZBERG (*B. f. Elektrot.* 12, 176, 1889) bestimmte den Lichtverlust bei zwei Glasplatten zu 23 %, also $I_4 = 0{,}77$; wahrscheinlich verminderte die ungenügende Politur der Oberflächen die durchgehende Lichtmenge.

also ist das Verhältnis der Lichtmengen, welche durch das mit Wasser allein gefüllte Gefäfs hindurchgehen zu demjenigen, in welchem sich auch noch ein Glaswürfel befindet 1 : 0,993.

Endlich wäre noch der Fall von Interesse, dafs auf eine planparallele Glasplatte eine Flüssigkeitsschicht folgt, deren zweite Fläche an Luft grenzt. Dieser Fall ist vorhanden im Kolorimeter, wo die Lichtstrahlen von unten durch den mit einer Glasplatte verschlossenen und mit Flüssigkeit gefüllten Cylinder treten. Es behalten hier I_1 und I_2 die zuletzt entwickelten Werte. Wenn die auf die Trennungsfläche von Flüssigkeit und Luft fallende Lichtmenge sich zu der hindurchgehenden wie $1 : J$ verhält, so wird nach früheren Betrachtungen

$$I_3 = I_2 [J + J(1 - J)(1 - i) + J(1 - J)^2 (1 - i)^2 + \ldots\ldots]$$
$$= I_2 \left(\frac{J}{J + i - J i}\right)$$

Für Glas und Wasser wird

$$I_3 = 0{,}956.$$

Lichtverlust durch Absorption.

Der Intensitätsverlust, welchen das Licht beim Durchgange durch eine Glasplatte oder durch eine planparallele Flüssigkeitsschicht infolge der Absorption in der Masse des durchgelaufenen Körpers erleidet, hängt von der Natur des Körpers ab und folgt einem Gesetze, welches bereits LAMBERT für Gläser angegeben hat, welches aber dadurch, dafs BEER seine Gültigkeit auch für durchsichtige Lösungen bewies, mehr unter dem Namen des BEERschen Gesetzes bekannt ist.

Es erleide ein Lichtstrahl beim Durchstrahlen einer Schicht einer Substanz einen solchen Lichtverlust, dafs die ursprüngliche Helligkeit I verändert wird in Ia, wo a ein echter Bruch ist, so wird nach weiterem Durchstrahlen einer zweiten Schicht desselben Körpers von derselben Dicke nur die Lichtstärke $(Ia)\,a = Ia^2$ übrig bleiben und nach dem Durchgange durch d solcher Schichten wird die übrigbleibende Lichtstärke infolge der Absorption

$$I' = I . a^d$$

sein. Betrachtet man als erste Schicht, für welche der Absorptionsfaktor a gilt, diejenige von der Einheit der Dicke, so bezeichnet die Gröfse d die Dicke der Schicht.

Welche Längeneinheit dem Absorptionskoëffizient a zu Grunde zu legen ist, kommt auf den vorliegenden Körper an. Für sogenannte durchsichtige Gase, für die atmosphärische Luft wird man a auf Kilometer beziehen, für neblige dagegen schon auf Meter, bei farblosen Gläsern und Flüssigkeiten wird man nach Centimetern, bei stark absorbierenden dunklen Gläsern und farbigen Lösungen nach Millimetern rechnen.

Die Gröfse des Absorptionskoëffizienten a ist bei einer und derselben Substanz für die verschiedenfarbigen Strahlen im allgemeinen verschieden; es mag keinen Körper geben, welcher für alle Farben des Spektrums gleich lichtschwächend oder mit anderen Worten, welcher im durchfallenden Lichte vollständig farblos erscheint.

Lichtverlust durch Reflexion und Absorption.

Verbindet man die für die Reflexion und Absorption des Lichtes hingeleiteten Bezeichnungen mit einander, so wird man auf recht verwickelte Ausdrücke geführt.

Bei einer planparallelen Platte erhält man für die Intensität des durchgehenden Lichtes bei Berücksichtigung der beiden Schwächungsursachen

$$I'_2 = I_1^2 [a^d + (1 - I_1)^2 a^{3d} + (1 - I_1)^2 a^{5d} + \ldots\ldots]$$
$$= \frac{I_1^2 a^d}{1 - a^{2d}(1 - I_1)^2} \text{ [1]}$$

Bei einer gröfseren Anzahl von Schichten verschiedener Substanzen hinter einander würde die Rechnung nach dieser Formel ziemlich umständlich werden. Es läfst sich aber mit für die Praxis genügender Genauigkeit setzen

$$I'_2 = I_2 \,.\, a^d = \frac{I_1}{2 - I_1} a^d$$

Um über die Gröfse der in der letzten Formel gemachten Vernachlässigung Rechenschaft zu geben, sei untersucht, um wieviel die beiden Ausdrücke für I'_2 von einander abweichen.

Wären beide Ausdrücke einander gleich, so müfste sein

$$\frac{1}{2 - I_1} = \frac{I_1}{1 - a^{2d}(2 - I_1)^2}$$

oder

$$(2 I_1 - I_1^2)(1 - a^{2d}) = 1 - a^{2d}$$
$$2 I_1 - I_1^2 = 1$$

Betrachtet man die im Vorstehenden gegebenen Gröfsen von I_1 für die verschiedenen Substanzen, so ist der Aus-

---

[1] STOKES findet dafür den gleichbedeutenden Ausdruck $\frac{(1 - \varsigma)^2 g}{1 - \varsigma^2 g^2}$, wo g der Absorptionsfaktor bei einmaligen Durchgange ist. Er hat auch für eine grofse Anzahl von Platten mit höheren mathematischen Mitteln die Rechnung streng durchgeführt.

druck links vom Gleichheitszeichen in der That nahezu gleich der Einheit. Es ist z. B.

für n	I_1	$2I_1 - I_1^2$	Differenz gegen die Einheit
1,5	0,9600	0,9984	0,0016
1,6	0,9467	0,9972	0,0028
1,7	0,9328	0,9955	0,0045
1,8	0,9184	0,9934	0,0066

Nach diesen Zahlen kann man leicht beurteilen, ob in einem vorliegenden Falle die eingeführte Vereinfachung zulässig ist oder nicht.

Wenn man die Absorption in einer zwischen zwei Glaswänden eingeschlossenen Flüssigkeit bestimmt, so ist auch hier der Absorptionsverlust durch das häufige Hin- und Herlaufen der Lichtstrahlen innerhalb der Flüssigkeit zwischen den beiden Glaswänden gröfser als bei Voraussetzung eines nur einmaligen Durchganges. Da jedoch das Brechungsverhältnis zwischen der Glaswand und der Flüssigkeit z. B. Wasser nur etwa 1,123 beträgt, so ist $I_1 = 0{,}99664$, $2\,I_1 - I_1^2 = 0{,}00002$, also der Unterschied so gering, dafs er wohl immer vernachlässigt werden kann.

Das folgende, für ein bestimmtes rauchgraues Glas geltende Beispiel zeigt, dafs man in der Praxis die Rechnung meistens sehr vereinfachen kann.

Es sei $n = 1{,}5$, $a = 0{,}67$ (bezogen auf 1 mm) und es sei die durch ein derartiges Glas hindurchgehende Lichtmenge bestimmt bei den drei verschiedenen Dicken 1,0, 2,14 und 5,06 Millimeter.

Hier wird $I_1 = 0{,}96$ und in der Formel

$$I'_2 = I_1^2\, a^d \frac{1}{1 - a^{2d}\,(1 - I_1)^2}$$

wird der Faktor

$$\frac{1}{1 - a^{2d}(1 - I_1)^2}$$

für die drei Dicken

1,0013; 1,0003; 1,0000,

so dafs man ihn unbedenklich der Einheit gleich und die hindurchgehende Lichtmenge

$$I'_2 = r.\, a^d;\ (r = I_1^2)$$

setzen kann, wo also r ein Faktor wegen des Lichtverlustes durch Reflexion, a der Faktor wegen des Lichtverlustes durch Absorption bei der Dicke $d = 1$ bedeutet.

Es läfst sich übrigens die hindurchgehende Lichtmenge auch für mehrere Platten vollständig genau berechnen, wenn man, wie solches bei Betrachtung des Reflexionsverlustes geschah, nach einander 1, 2, 3 .... Platten betrachtet; es kommen dieselben Formeln zur Anwendung:

$$\varphi(m+n) = \varphi(m) + \frac{\psi(m)^2\,\varphi(n)}{1 - \varphi(m)\,\varphi(n)}$$

$$\psi(m+n) = \frac{\psi(m)\,\psi(n)}{1 - \varphi(m)\,\varphi(n)}$$

und es ist zur numerischen Berechnung anzufangen mit

$$\varphi(1) = R'_2 = (1 - I_1) + \frac{I_1^2(1 - I_1)\,a^d}{1 - a^{2d}(1 - I_1)^2}$$

$$\psi(1) = I'_2 = \frac{I_1^2 \,.\, a^d}{1 - a^{2d}(1 - I_1)^2}$$

und dann in bekannter Weise für 2, 3, 4 ... Platten fortzufahren. Wenn auch vorstehende Formeln etwas bunt aussehen, so ist die Rechnung doch eine sehr einfache.

Es sei hier eine von STOKES ausgerechnete Tabelle gegeben, bei welcher senkrechter Auffall der Strahlen und ein Brechungsindex des Glases von 1,52 vorausgesetzt ist.

Anzahl der Platten	$a^d = 1{,}0$		$a^d = 0{,}98$			$a^d = 0{,}90$		
	reflektiert	durchgelassen	reflektiert	durchgelassen	absorbiert	reflektiert	durchgelassen	absorbiert
m	φ	ψ	φ	ψ	a	φ	ψ	a
1	82	918	80	900	20	74	826	100
2	151	849	145	815	40	125	686	189
4	262	738	244	679	77	185	479	336
8	416	584	364	490	146	229	237	534
16	587	413	464	276	260	243	59	698
32	740	260	509	97	394	244	4	752
∞	1000	0	516	0	484	244	0	756

B. Experimentelle Untersuchungen.

Bei den meisten Untersuchungen über den Lichtverlust durch Glasplatten, durch Schichten von Wasser und dergleichen sind die Anteile, welche auf die Reflexion und auf die Absorption kommen, nicht von einander geschieden.

Hiervon sind ausgenommen jene Untersuchungen, welche zum Zwecke der Bestätigung der FRESNELschen Reflexionstheorie unternommen wurden, sowie einige Versuche von BOUGUER und LAMBERT.

BOUGUERS Messungen über die unter verschiedenen Einfallswinkeln an der Oberfläche von Wasser reflektierten Strahlen stimmen in vorzüglicher Weise mit der FRESNELschen Theorie überein, seine Messungen über die Reflexion an Glas lassen sich nicht gut kontrollieren, da das Brechungsverhältnis des angewandten Glases nicht bekannt ist. Dasselbe läfst sich über LAMBERTS Messungen sagen. Es würde zu weit führen, die einzelnen, an sich allerdings sehr

interessanten Versuche und die erhaltenen Zahlen hier ausführlich wiederzugeben. Ebenso sei nur angeführt, dafs die zum Zwecke der Prüfung der FRESNELschen Theorie unternommenen Experimente von ARAGO, von GLAN, sowie in Bezug auf die Wärmestrahlen von PROVOSTAYE und DESAINS vollkommene Übereinstimmung der Resultate mit der Theorie ergeben haben.

Für die praktischen Zwecke, welche wir hier im Auge haben, sind bei weitem interessanter diejenigen Versuche, bei welchen auch der Einflufs der Absorption mit festgestellt wurde.

Lichtverlust beim Durchgange durch Glas.

Wir berichten zuerst über BOUGUERs Versuche[1]. Er benutzte zu denselben das von ihm konstruierte Photometer und schaltete ein sehr reines Spiegelglas, sodann 6 Platten solchen Glases und endlich 16 Platten von gewöhnlichem Tafelglas zwischen die eine Lichtquelle und das Photometer ein und mafs die dadurch bewirkte Lichtschwächung. Die Ergebnisse waren:

	Gesamt-Dicke	Hindurchgegangene Lichtmenge	Berechnete Lichtmenge wegen der Reflexion ($n = 1,5$)	Absorptionsfaktor	Absorptionskoëffizient für 1 cm a
1 Platte	7,7 cm	$I'_2 = 0,65$	0,921	$a^{7,7} = 0,706$	0,955
6 Platten	2,5 „	$I'_{12} = 0,27$	—	—	—
16 „	2,14 „	$I'_{32} = 0,00405$	—	—	—

Wollte man den Absorptionskoëffizienten für die Sätze von 6 beziehungsweise 16 Platten ausrechnen, so würde dieses eine ziemlich umständliche Arbeit sein. Hier müfste

[1] *Traité d'Optique* S. 59.

man die genaue Rechnung ausführen, weil bei dem vielfachen Hin- und Zurücklaufen der Lichtstrahlen in den Glasplatten ein grofser Absorptionsverlust entsteht. Würde man z. B. die 16 Platten in Bezug auf die Absorption als nur eine betrachten, so würde man $\alpha = 0,113$ finden, unter Benutzung des für 16 Platten gültigen Reflexionsfaktors 0,429. Da nun Tafelglas von 1 cm Dicke die Helligkeit bei weitem nicht auf $\frac{1}{8}$ herunterbringt, so sieht man, welchen Lichtverlust das häufige Hin- und Herlaufen der Strahlen zur Folge hat.

Sehr interessant sind LAMBERTs Versuche über den Verbleib des Lichtes, wenn es senkrecht auf eine oder mehrere Glasplatten fällt. Er giebt folgende Tabelle auf Grund seiner Beobachtungen, welche mit der von STOKES berechneten Ähnlichkeit hat:

Gläser	Zurückgeworfen	Hindurchgegangen	Verloren
1	0,0516	0,8111	0,1373
2	0,0856	0,6596	0,2548
3	0,1081	0,5368	0,3551
4	0,1228	0,4377	0,4495
8	0,1467	0,1945	0,6588
16	0,1524	0,0387	0,8089
32	0,1526	0,0016	0,8458

Auch die LAMBERTschen Zahlen zeigen, wie grofs der Einflufs des vielmaligen Reflektiertwerdens auf den Absorptionsverlust ist. Es ergiebt nämlich die erste, für eine Platte gültige Reihe

$$I'_2 = r . a = 0,8111.$$

Bei der Annahme $n = 1,5$ wird $r = \frac{I_1}{2 - I_1} = 0,921$ und $a = 0,8807$. Wenn man nun die Absorption nur mit Rück-

sicht auf einmaligen Durchgang in die Rechnung stellt, so würde sich für 32 Platten ergeben

$$I'_{64} = \frac{I_1}{64 - 63\, I_1} \,.\, a^{32} = 0{,}0058,$$

während die bei 32 Platten hindurchgehende Lichtmenge von LAMBERT thatsächlich nur zu 0,0016 bestimmt wurde. —

Es giebt nun eine ganze Reihe von Mitteilungen über die Lichtmengen, welche durch einfache Linsen, achromatische Objektive, Prismen hindurchgehen; meistens entziehen sich diese Angaben der Kritik vollständig. Deshalb teilen wir sie in folgender Zusammenstellung ohne weiteres mit. Daneben findet sich der Reflexionsfaktor unter der Annahme $n = 1{,}5$ berechnet, was natürlich nicht immer zutreffend ist, und der Absorptionskoëffizient für die Gesamtdicke des betreffenden Gegenstandes.

	Hindurchgegangene Lichtmenge	Reflexions-Faktor r	Absorptions-Faktor ad
LAINBERT Linse	0,833	0,923	0,904
STEINHEIL[1] FRAUNHOFERsches Objektiv „ 35‴ Dchm. 42″ Brennw.	0,760	0,875	0,869
„ STEINHEILsches Objektiv „ 21‴ Dchm. 21″ Brennw.	0,8667	0,875	0,990
ROBINSON[1] 3zöll. FRAUNH. Objektiv	0,739	0,875	0,845
„ 5½ „ COOK „	0,793	0,875	0,906
„ 5 „ GRUBB „ (verkittet)	0,874	0,923	0,949
Eng. Leuchtturmbericht[2] } Objektiv von 6½ Zoll Dchm. 7,593 Fſs. Brennw.	0,707	0,875	0,808

[1] *Centr.-Zg. f. Op. u. Mech.* 3, 29, 1882.

[2] *Rep. to the Trinity House* 1885, 35.

		Hindurchgegangene Lichtmenge	Reflexionsfaktor r	Absorptionsfaktor a^d
ROBINSON[1]	Reflexionsprisma aus Crownglas v. MERZ	0,725	0,923	0,787
"	do. aus Flintglas	0,754	0,899	0,840
STEINHEIL[1]	do. aus Crownglas	0,770	0,923	0,836
VOLLER[2]	Planparallele Glasplatten	0,902—0,923	0,923	—
HERZBERG[3]	Dünnes Spiegelglas	0,900	—	—

Bei einer Reihe anderer Mitteilungen findet sich auch die Dicke der untersuchten Glasmassen angegeben, so dafs man im stande ist, den Absorptionskoëffizienten, bezogen auf eine Dicke $d = 1$ cm, zu berechnen.

		Hindurchgehende Lichtmenge $r . a^d$	Reflexions-Faktor r	Absorptions-Faktor a^d	Absorptionskoëffizient a
STEINHEIL[4]	Crownglasprisma 50''' = 10,9 cm Öffnung	0,77	0,923	0,836	0,982
ALLARD[5]	—	—	—	—	0,970
STEVENSON[6]	Tafelglas 1/4" engl. 0,64 cm dick	0,914	0,923	0,990	0,984
"	Prisma 5,1 " "	0,766	0,923	0,830	0,964
"	" 6,65 " "	0,805	0,923	0,872	0,980
J. CONROY[7]	Leuchtturmglas 0,65 cm	0,915	0,932	—	0,973
"	" 2,4 "	0,8716			
"	Flint dense 0,7 "	0,8893	0,896	—	0,999
"	" 9,13 "	0,8074			
J. CONROY[8]	Crownglas	—	—	—	0,974
"	Flintglas	—	—	—	0,988
EDER[4]	Crownglas 0,3 "	0,87	0,923	0,915	0,827

[1] *Centr.-Ztg. f. Opt. u. Mech.* 3, 29, 1882. — [2] *Abhdlgen. d. Naturw. Vereins in Hamburg* 7, 53, 1885. — [3] *C.-B. f. Elektr.* 12, 176, 1889. — [4] *Jahrbuch der Photographie* 1888. — [5] *Mémoire sur l'intensité à la portée des Phares Paris* 1876 S. 25. — [6] Die Illumination der Leuchttürme Deutsch von CHR. NEHLS, Hannover 1880. — [7] *Rep. Brit. Assoc. Birmingham* S. 7. 1886, 527. — [8] *Proc. Roy Soc.* Ldon. 45, 101, 1889.

BUNSEN und ROSCOE[1] ermittelten bei Gelegenheit ihrer photochemischen Untersuchungen auch den Lichtverlust an Glasplatten. Sie benutzten als Mafs die Menge Salzsäure, welche sich bei Bestrahlung von Chlorknallgas bildete. Es handelte sich bei ihren Versuchen also nicht um die sichtbaren, sondern ausschliefslich um die chemisch wirksamen Strahlen. Sie fanden den Lichtverlust durch Reflexion 0,0506, also den Reflexionsfaktor $r = 0{,}9494$, was einem Brechungsverhältnis $n = 1{,}583$ entsprechen würde. Der Absorptionskoëffizient a (für 1 cm) ergiebt sich aus ihren Zahlen zu 0,866, woraus hervorgehen würde, dafs die chemisch wirkenden Strahlen von Glas stärker absorbiert werden als die optischen.

HANKEL[2] hat Messungen über die Absorption der chemischen Strahlen des Sonnenlichtes durch Glasplatten von 0,5 cm Dicke gemacht unter verschiedenen Einfallswinkeln. Berichtet sei hier nur, dafs bei senkrechtem Einfall der Strahlen die durchgegangene Lichtmenge $= 0{,}81$ war. Dieses wurde unter Berücksichtigung des aus den Angaben HANKELS zu berechnenden Brechungsexponenten des Glases ($n = 1{,}5471$) für a den Wert 0,789 ergeben.

Bei HANKEL findet sich ferner die auffallende Bemerkung, dafs sich das durch eine Glasplatte gegangene Licht ganz bedeutend in seiner Absorptionsfähigkeit geändert habe, er giebt folgende Werte für die Absorptionskoëfficienten:

1. Platte		0,8132,
2.	»	0,9022,
3.	»	0,9341.

[1] POGG, *Ann.* 101, 240, 1857.
[2] *Leipz. Abh.* 9, 53, 1862.

Eine Erklärung für dieses merkwürdige Verhalten giebt er nicht. Einen ähnlichen Gang zeigen aber auch die Zahlen von STOKES und von LAMBERT.

STOKES:	1. Platte	0,918
	2. »	0,924
	1. Plattenpaar	0,849
	2. »	0,869
LAMBERT:	1. Platte	0,8111
	2. »	0,8132
	3. „	0,8138

Jedoch ist hier die durch den wachsenden Absorptionsverlust vollkommen erklärliche Veränderung der Durchgangsmenge bei weitem nicht so beträchtlich.

Der Absorptionskoëffizient HANKELs für chemische Strahlen ist nun ebenso wie bei BUNSEN und ROSCOE erheblich geringer als die für die leuchtenden Strahlen mitgeteilten. Dieser Umstand weist darauf hin, dafs der Absorptionsverlust für die verschiedenfarbigen Strahlen auch bei vollkommen weifsem Glase ein verschiedener ist. Berichte über Untersuchungen in dieser Richtung finden sich nur wenige in der Litteratur.

Zuerst seien die Untersuchungen von F. BERNARD[1] mitgeteilt. Derselbe stellte seine Versuche an drei Platten Crownglas an, dessen Brechungsindex $n = 1{,}514$ war; die Dicken der drei Platten waren 2,4 und 6 cm. Er fand den Absorptionskoëffizienten a bezogen auf 1 cm

für weifses	Licht	0,9392
» rotes	»	0,9088
» grünes	»	0,9602

[1] Thèse sur l'absorption de la lumière par les milieux non cristallisés. *Ann. de chim.* (3) 35, 385, 1852.

Eingehender hat sich VIERORDT[1] mit der Frage beschäftigt. Derselbe benutzte drei tadellos farblose Flintglaswürfel, deren Dicke je 2,0 cm war. Er stellte dieselben hintereinander vor die untere Hälfte des Doppelspaltes seines Spektralapparates und verschmälerte die obere freigebliebene Spalthälfte, bis beide Spektren gleich lichtstark waren. Das gesamte Spektrum wurde in 29 Einzelbezirke zerlegt, in jedem derselben wurden mindestens 10 Messungen angestellt, aus denen die folgenden in der ersten Spalte enthaltenen Zahlen die Mittelwerte sind.

	ra^d	r		ra^d	r
A — a	0,932	0,741	E 60 F — E 80 T	0,775	0,731
a — B	0,917	0,740	E 80 F — F	0,775	0,730
B — B 55 C	0,895	0,739	F — F 10 G	0,769	0,729
B 55 C — C	0,887	0,738	F 10 G — F 20 G	0,749	0,728
C — C 30 D	0,887	0,737	F 20 G — F 32 G	0,718	0,727
C 30 D — C 65 D	0,880	0,737	F 32 G — F 44 G	0,720	0,726
C 65 D — D	0,872	0,736	F 44 G — F 65 G	0,687	0,725
D — D 20 E	0,847	7,736	F 65 G — F 87 G	0,651	0,724
D 20 E — D 40 E	0,819	0,735	F 87 G — G 10 H	0,612	0,723
D 40 E — D 60 E	0,811	0,735	G 10 H — G 35 H	0,578	0,722
D 60 E — D 80 E	0,812	0,734	G 35 H — G 60 H	0,547	0,721
D 80 E — E	0,810	0,733	G 60 H — G 83 H	0,520	0,720
E — E 20 F	0,801	0,733	G 83 H — H	0,500	0,720
E 20 F — E 40 F	0,788	0,732	H — H 50 L	0,480	0,720
E 40 F — E 60 F	0,778	0,731			

VIERORDT hatte die Absicht, auch ein Flintglasstück von 6,0 cm Dicke in derselben Weise zu untersuchen, um die Anteile, welche die Reflexion und die Absorption an dem Gesamtlichtverlust haben, zu ermitteln; leider erwies sich das dickere Stück Flintglas als nicht aus demselben

[1] *Die quantitative Spektralanalyse.* 1876, S. 113.

Glase bestehend, so dafs er die beabsichtigte Erweiterung des Versuches aufgeben mufste.

Da das Flintglas, welches VIERORDT verwandte, vollkommen farblos war, so kann es kein sehr schweres Flintglas gewesen sein, und man wird nicht weit fehlen, wenn man zur weiteren Betrachtung annimmt, dafs es dem vielfach zu Reflexionsprismen und dergleichen verwendeten Dense Flint ($n = 1{,}62888$ für die Linie E) ähnlich gewesen ist.

Für dieses Glas findet sich die zur Berechnung des Reflexionsverlustes in Betracht kommende Gröfse I_1 für die verschiedenen Teile des Spektrums auf Seite 232 bereits ausgerechnet. Da bei der Versuchsanordnung VIERORDTs drei Glaswürfel hintereinander stehen, so wird die unter alleiniger Berücksichtigung des Reflexionsverlustes hindurchgehende Lichtmenge nach früheren Darlegungen berechnet werden müssen nach der Formel

$$r = I_6 = \frac{I_1}{6 - 5\,I_1}$$

Die Ergebnisse dieser Rechnung finden sich in der zweiten Spalte der vorstehenden Tabelle. Man sieht sofort, dafs die von VIERORET als hindurchgehend gemessene Lichtmenge bis zum Blau gröfser ist als diejenige Lichtmenge, welche überhaupt unter Berücksichtigung der FRESNELschen Intensitätsformeln hindurchgehen kann. Die Vermutung, dafs die Gröfsen r wegen Annahme eines falschen Brechungsverhältnisses erheblich falsch sein können, mufs zurückgewiesen werden. Nimmt man nämlich an, dafs in dem Spektralbezirke $A - a$ gar keine Absorption stattfinde, so würde sein müssen

$$I_6 = \frac{I_1}{6 - 5\,I_1} = 0{,}932$$

Hieraus würde sich ergeben

$$I_1 = 1 - \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 = 0{,}988$$

und das Brechungsverhältnis $n = 1{,}246$. Ein Flintglas mit einem so niedrigen Brechungsverhältnis giebt es aber nicht.

Es läfst sich deshalb die Ansicht nicht unterdrücken, dafs die VIERORDTschen Zahlen falsch sind und zwar sämtliche in demselben Sinne und wahrscheinlich aus einer und derselben in der Versuchsanordnung liegenden Ursache. Welches dieselbe gewesen ist, läfst sich schwer mit Bestimmtheit nachweisen; es läfst sich nur die Vermutung aufstellen, dafs die gröfsere den Spalt treffende Lichtmenge durch Reflexionen an den seitlichen Wänden der nur 2 cm breiten Flintglaskörper hervorgerufen sind.

Bei dieser Sachlage ist es ohne Wert, den Absorptionskoëffizienten a für das von VIERORDT untersuchte Glas ausrechnen zu wollen, da derselbe ja für den gröfsten Teil des Spektrums einen unmöglichen, die Einheit übersteigenden Wert haben würde.

Man kann sich aber wohl der Behauptung VIERORDTS anschliefsen, dafs die Absorption der stärker brechbaren Strahlen eine bedeutend stärkere ist, als diejenige der schwächer brechbaren.

Zu demselben Ergebnis gelangte CHRISTIE.[1] Er untersuchte ein Stück Flintglas vom spezifischen Gewichte 5,0 und ein Stück Crownglas, beide von 4 Zoll (= 10,25 cm) Dicke. Unter Berücksichtigung des Reflexionsverlustes fand er, dafs von der auffallenden Lichtmenge hindurchgelassen wurden:

---

[1] *Proc. Roy. Soc.*, März 1877.

	Rot	Grün	Blau
Flint	0.56	0.49	0.05
Crown	0.40	0.39	0.21

Diese Zahlen ergeben für den Absorptionskoëfficienten *a* (bezogen auf 1 cm) die Werte:

	Rot	Grün	Blau
Flint	0.945	0.933	0.747
Crown	0.915	0.912	0.859

Wir haben die Versuche von VIERORDT über ein ähnliches möglichst weifses Flintglas aus dem Glastechnischen Laboratorium in Jena wiederholt.

Zur Ausführung dieser Messungen diente der Universal-Spektral-Apparat (Fig. 12), versehen mit dem symmetrischen Doppelspalt, dessen obere wie dessen untere Hälfte durch eine mit geteilter Trommel versehene Mikrometerschraube messbar geöffnet werden kann.

Zur Messung der durch eine Glasplatte hindurchgehenden Lichtmenge wurde nun zunächst der Spalt in seiner ganzen Länge gleichmäfsig beleuchtet, am einfachsten durch eine Petroleumlampe. Die gleichmäfsige Beleuchtung wurde dadurch festgestellt, dafs zur Herstellung gleicher Helligkeit beider Spektren die beiden Spalthälften auf gleiche Teile der beiden Mess-Trommeln geöffnet werden mufsten. Nun wurde durch einen geeigneten Halter das zu untersuchende Glas vor die untere Spalthälfte gebracht, so dafs seine obere Kante sich genau in der Höhe der Trennungslinie der beiden Spalthälften befindet. Waren bisher beide Spektren gleich hell, so erschien nun das der unteren Spalthälfte entsprechende Spektrum

(im Beobachtungsfernrohr also das obere) dunkler. Wurde dasselbe dann durch weiteres Öffnen der unteren Spalthälfte wieder auf die frühere Helligkeit gebracht, so dafs also beide Spektren wieder gleich hell erschienen, so verhielt sich offenbar die in die obere Spalthälfte eindringende ungeschwächte Lichtmenge zur der durch die Glasplatte geschwächten, auf die untere Hälfte des Spaltes fallende umgekehrt wie die Breiten der entsprechenden Spalthälften.

Die Versuche gelangen in der beschriebenen Weise sehr gut, wenn man nur eine verhältnismäfsig dünne Glasplatte vor die untere Spalthälfte bringt. Bei Beginn unserer Versuche stellten wir ein Stück des 1 cm dicken Glases, dessen beide polierte Flächen eine Gröfse von 0,8 × 1,5 cm Gröfse hatten, vor die untere Spalthälfte, so dafs die obere Fläche des Glasstückes genau in gleicher Höhe mit der Trennungslinie der beiden Spalthälften stand. Es zeigte sich, dafs die Helligkeit der betreffenden Spektralhälfte nicht verringert, wie erwartet wurde, sondern eine gröfsere geworden war. Wir wendeten dann gröfsere Glasstücke an, aber mit demselben Mifserfolg. Selbst das Schwärzen der äufseren Flächen der Glasstücke hob den Übelstand nicht vollständig auf. Es war augenscheinlich das an den Wänden des Glaskörpers (trotzdem dieselben mattgeschliffen und geschwärzt waren) zurückgeworfene Licht, welches diese Vermehrung der Helligkeit hervorrief. Den Beweis dafür erhielten wir dadurch, dafs wir ein längeres Stück Glas (5 cm Länge) in derselben Weise vor den Spalt brachten und hierbei noch eine erheblich stärkere Vermehrung der Helligkeit in der betreffenden Hälfte des Spektrums wahrnahmen, weil hierbei die Ausdehnung der reflektierenden Seitenflächen eine gröfsere war.

Man geht also wohl nicht weit fehl, wenn man die unwahrscheinlichen Ergebnisse VIERORDTs auf denselben Umstand zurückführt, da die Anordnung seiner Versuche die eben geschilderte war.

Es mufste demgemäfs die Aufstellung des Glasstückes unmittelbar vor dem Spalte aufgegeben werden, und es wurde nun folgende Versuchsanordnung getroffen.

Vor den beiden Hälften des Spaltes s wurden die Reflexionsprismen r_1 und r_2 angebracht, so dafs auf die eine Spalthälfte das von links, auf die andere das von rechts

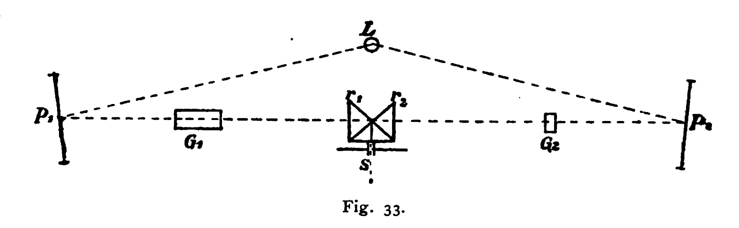


Fig. 33.

kommende Licht reflektiert wurde. Die Lichtquelle L wurde vor dem Spalte aufgestellt, jedoch so, dafs direkt kein Licht auf die Reflexionsprismen gelangen konnte, sondern nur durch Reflexion an den beiden seitlich angebrachten Spiegeln P_1 und P_2. Durch Aufstellung des Apparates in der Mitte der beiden Spiegel, sowie entsprechende Stellung der Lichtquelle L empfingen beide Spalthälften dieselbe Helligkeit.

Nun wurde das zu untersuchende Stück Glas G_1 in der Dicke von 5,32 cm zwischen den Spiegel P_1 und das Reflexionsprisma r_1 in ziemlicher Entfernung von letzterem gebracht. Die Gröfse der polierten Endflächen dieses Glasstückes waren $2{,}1 \times 2{,}9$ cm, die Höhe des halben Spaltes nur 0,45 cm, so dafs die an den Seitenwänden reflektierten Strahlen, welche stärker divergieren als die

von der Lichtquelle L direkt kommenden, den Spalt nicht treffen. Um den Reflexionsverlust von vornherein zu konpensieren, wurde zwischen P_2 und r_2 ein zweites Glasstück G_2 von demselben Querschnitt wie G_1, aber einer Dicke von nur 1,02 cm eingeschaltet, so dafs die stärkere Lichtschwächung der auf das Reflexionsprisma r_1 fallenden Strahlen nur durch Absorption in einer 4,3 cm dicken Glasschicht hergebracht wurde.

Die bei dieser Anordnung erlangten Resultate sind folgende:

	$a^{4,3}$	a		$a^{4,3}$	a
C — C50D	0,877	0,969	b50F — F	0,640	0,901
C50D — D	0,877	0,969	F — F20G	0,593	0,886
D — D33E	0,857	0,965	F20G — F40G	0,552	0,871
D33E — D66E	0,837	0,959	F40G — F60G	0,540	0,866
D66E — E	0,818	0,954	F60G — F80G	0,533	0,863
E — b	0,799	0,949	F80G — G	0,524	0,860
b — b50F	0,681	0,915			

Man sieht auch hier eine Zunahme der Absorption mit der Brechbarkeit der Strahlen.

Bei VIERORBT finden sich ferner Angaben über den Lichtverlust beim Durchgange durch rauchgrau gefärbte Gläser.[1] Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei der Untersuchung des Flintglases. Die Dicke der Rauchgläser betrug 1,78 mm.

Die folgende Tabelle enthält in der ersten Spalte die Spektralbezirke, in der zweiten die durch das Rauchglas

[1] *Die Anwendung des Spektralapparates zur Photometrie der Absorptionsspektren.* Tübingen 1873, S. 11.

hindurchgegangene Lichtmenge ($r . a^d$). Die dritte Spalte giebt die Werte von r, welche ebenso angenommen wurden wie beim Flintglase, die vierte Spalte den Absorptionsfaktor a^d und endlich die letzte Spalte die Gröfse des Absorptionskoëffizienten a, aber bezogen auf die Dickeneinheit von 1 mm, da bei der Annahme von 1 cm die Werte sehr klein werden.

	$r . a^d$	r	a^d	a
A — a	0,831	0,896	0,931	0,952
a — B22C	0,781	0,895	0,873	0,914
B22C — C15D	0,6623	0,894	0,741	0,835
C15D — C65D	0,5976	0,894	0,669	0,797
C65D — D11E	0,5762	0,893	0,645	0,782
D11E — D50E	0,5438	0,893	0,609	0,757
D50E — D87E	0,5246	0,892	0,587	0,741
D87E — E26F	0,5117	0,892	0,574	0,732
E26F — E63F	0,5030	0,891	0,565	0,725
E63F — F	0,4931	0,890	0,554	0,718
F — F21G	0,4722	0,889	0,531	0,701
F21G — F44G	0,4336	0,888	0,488	0,669
F44G — F65G	0,4000	0,887	0,452	0,640

Das scheinbar neutral gefärbte Rauchglas absorbiert also die verschiedenen Teile des Spektrums in sehr verschiedenem Grade, indem die stärker brechbaren Strahlen einen bedeutend gröfseren Lichtverlust erfahren als die Strahlen am roten Ende des Spektrums.

Eine weitere Mitteilung über den Lichtverlust beim Durchgange durch Rauchgläser findet sich bei O. CHWOLSON.[1]

[1] Photometrische Untersuchungen über die innere Diffusion, *Rep. d. Phys.* 23, 139, 1887.

Derselbe hatte zwei Rauchglasplatten von 1,35 und 1,5 mm Dicke und bestimmte photometrisch den Lichtverlust. Er fand:

bei einem Rauchglase gingen 28,7 % hindurch,
» zwei Rauchgläsern » 6,68 % »

Hieraus würde folgen

$$r \,.\, a^{1,35} = 0{,}287$$
$$r \,.\, a^{1,35} \,.\, a^{1,5} = 0{,}0668$$
$$r \,.\, a^{1,5} = 0{,}233$$

und es wüde sich ergeben

$$a = 0{,}247$$
$$r = 1{,}883$$

Da der für r erhaltene Wert ein unmöglicher ist, so folgt, dafs die Voraussetzungen an irgend einer Stelle falsch sein müssen; wahrscheinlich bestanden die beiden Rauchgläser nicht aus derselben Glasmasse, sondern hatten ein ganz verschiedenes Absorptionsvermögen. —

Einige von uns angestellte Versuche über den Verlust an Licht beim Durchgange durch Rauchglas seien im folgenden berichtet.

Es wurden aus einem und demselben Stücke grauen Glases drei Platten von verschiedenen Dicken hergestellt. Die mittels eines Sphärometers genau bestimmten Dicken sind 1,00, 2,14 und 5,06 mm.

Jede dieser Platten wurde vor die eine Hälfte des VIERORDTschen Doppelspaltes eines Universalspektral-Apparates gebracht und mit jeder in jedem der in Betracht gezogenen Spektralbezirke 5 Beobachtungen gemacht. Durch die Mittel aus diesen Resultaten ergeben sich dann für die drei Platten die drei Helligkeiten der hindurchgelassenen Strahlen:

$$I_1 = r.a^{1,00}$$
$$I_2 = r.a^{2,14}$$
$$I_3 = r.a^{5,06}$$

Aus je zweien dieser Gleichungen können schon r und a bestimmt werden. Man erhält so für jede dieser beiden Gröfsen drei wenig von einander abweichende Werte, deren Mittel als richtiger Wert anzusehen ist. Die Gröfsen a des Absorptionsfaktors bezogen an 1 mm Dicke der Schicht sind für die untersuchten Teile des Spektrums die folgenden:

Spektralbezirk Frauenhofersche Linien	Absorptionsfaktor a
C — C 50 D	0,676
c 50 D — D	0,668
D — D 33 E	0,671
D 33 E — D 66 E	0,657
D 66 E — E	0,670
E — b	0,675
b — b 50 F	0,680
b 50 F — F	0,663

Die Reflexionskonstante r betrug im Mittel über das ganze Spektrum 0,901, welcher Werth nach der zwischen r und dem Brechungsindex n bestehenden Beziehung $r = \frac{4n}{2(n^2+1)}$ für n den vollkommen entsprechenden Wert 1,591 ergiebt.

Es wurden aufserdem mit dem Polarisationskolorimeter von GROSSE Bestimmungen des Lichtverlustes durch die drei Rauchgläser gemacht, indem dieselben in den Gang der Strahlen eingeschaltet wurden, worauf durch das NICOLsche Prisma wieder Helligkeitsgleichheit hergestellt wurde. Hier

ergab sich für *a* (auf 1 mm bezogen) im Mittel 0,665, ein Wert, welcher gut mit den vorstehenden übereinstimmt.

Diese Messungen zeigen nun, dafs die Absorption in dem von uns untersuchten grauen Glase ziemlich gleichmäfsig auf die verschiedenen Teile des Spektrums ausgeübt wurde, während VIERORDT ein beträchtliches Abnehmen der Helligkeit nach dem brechbareren Teile des Spektrums zu feststellte. Offenbar giebt es sehr verschiedenartige graue Gläser, wie wir auch ein Rauchglas in Händen haben, welches verschiedene starke Absorptionsstreifen zeigt. Es läfst sich demgemäfs über das Verhalten der Rauchgläser im durchgehenden Lichte keine allgemein gültige Behauptung aufstellen.

2. Lichtverlust beim Durchgange durch Wasser.

Der älteste Versuch über den Lichtverlust beim Durchgange durch Wasser ist der von BOUGUER angestellte. Er füllte einen 115 Zoll (≐ ca. 3 m) langen Kasten, der an seinen Enden mit Glasplatten geschlossen war, mit dem klarsten Seewasser an und fand, dafs das Licht auf dem Wege dadurch in dem Verhältnis 169 zu 64 geschwächt wurde[1]. Für diese Zahlen ist also

$$r.\ a^{d} = \frac{64}{109} = 0{,}587.$$

Hier ist die Gröfse *r* für ein mit Glasplatten verschlossenes Wassergefäfs nach *S.* 237 = 0,956 zu setzen. Läfst man den Lichtverlust in den Glasplatten unberücksichtigt, so wird

$$a^{d} = \frac{0{,}587}{0{,}956} = 0{,}614$$

[1] *Traité d'Optique,* p. 61.

und der Absorptionskoëffizient a bezogen auf 1 cm ergiebt sich

$$a = 0,984$$

SALBACH[1] machte Versuche über die allmähliche Klärung des anfänglich trüben Elbwassers, indem er eine zwischen zwei Glasplatten eingeschlossene Schicht von 10 cm Dicke in den Gang der Lichtstrahlen bei einem gewöhnlichen BUNSENschen Photometer einschaltete. Am Anfange liefs diese Schicht nur 0,192 der auffallenden Lichtmenge hindurch, nach Verlauf von 441 Stunden, nachdem sich das Wasser vollständig geklärt hatte, aber 0,538. Diese Zahl ergiebt für a einen Wert von 0,944.

BUNSEN und ROSCOE[2] ermittelten die durch einen Wasserschirm hindurchgehenden Mengen an chemisch wirksamen Strahlen und fanden die Extinktionskoëffizienten 0,0002 bis 0,0008 (Dicke der Schicht 1 mm). Dieses ergiebt einen Absorptionsfaktor a für 1 cm von 0,993 — 0,980. Für einen Wasserschirm von nicht angegebener Dicke erhielten sie als hindurchgehend 0,74 der auffallenden Lichtmenge, was unter Berücksichtigung des Reflexionsverlustes einen Absorptionsfaktor von 0,8 ergiebt.[3]

Sehr genaue Versuche über die Absorption des Wassers stammen von H. WLD[4] her; dieselben wurden angestellt mit dem von ihm konstruierten Polarisationsphotometer. Er benutzte destilliertes Wasser, und zwar nachdem es durch Filtrierpapier von verschiedener Beschaffenheit hindurchgegangen war. Seine Ergebnisse sind folgende:

---

[1] *Journ. f. Gasbel.* 1877, 545. — [2] *Pogg. Ann.* 101, 245 (1857).
[3] *Pogg. Ann.* 108, 199 (1859). — [4] *Pogg. Ann.* 99, 272 (1856).

	1 par. Zoll	1 cm	1 dcm
für grobes Filtrierpapier	0,9833	0,9938	0,9398
für mittelfeines »	0,98835	0,9957	0,9576
für feines »	0,9939	0,9977	0,9776

Hiermit stimmen vorzüglich überein die Zahlen, welche HANKEL[1] erhielt. Derselbe giebt an, dafs Wasserschichten von 0,8 cm bezw. 6,4 cm Dicke 0,8 bezw. 0,77 der auffallenden Lichtmenge hindurchlassen.

Hieraus folgt

$$r\,a^{0,8} = 0,8$$

$$r\,a^{6,4} = 0,77$$

also

$$\alpha = 0,9932 \text{ (für 1 cm).}$$

Diese Zahl stimmt mit der von WILD für die Benutzung von grobem Filtrierpapier erhaltenen sehr gut überein.

Es fragt sich nun, ob bei Benutzung des gewöhnlichen Kolorimeters die verschiedene Höhe der Flüssigkeitssäulen und der dadurch bedingte verschiedene Lichtverlust in dem Lösungsmittel nicht von Einflufs auf das Resultat ist.

Es seien wie gewöhnlich c und c' die Konzentrationen der beiden Lösungen, h und h' die Höhe der Lösungen in den Cylindern bei Einstellung auf gleiche Helligkeit. Dann würde ohne Berücksichtigung der Lichtabsorption in dem Lösungsmittel sein

$$c = c' \frac{h'}{h}$$

Führt man in diese Formel die Schwächung des Lichtes durch das Lösungsmittel ein, so wird sie

[1] a. a. O.

$$c = c' \frac{h'}{h} \cdot \frac{a^{h}}{a^{h'}}$$

und es läfst sich nun leicht ausrechnen, welche Konzentration der Einstellung in bestimmter Höhe entspricht. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse einer solchen Berechnung unter Zugrundelegung der von WILD in Bezug auf Wasser angegebenen Werte für a bei den drei verschiedenen Sorten Filtrierpapier angeführt. Hierbei ist die Höhe der Flüssigkeitssäule im Kolorimeter-Cylinder bis zum 100. Strich zu 16 cm, sowie $c' = 1$ und $h = 100$ angenommen worden.

Einstellung h'	Konzentration c			Abweichung		
	grob	mittel	fein	grob	mittel	fein
90	0,891	0,894	0,897	0,009	0,006	0,003
80	0,784	0,798	0,794	0,016	0,011	0,006
70	0,679	0,686	0,692	0,021	0,014	0,008
60	0,577	0,584	0,591	0,023	0,016	0,009
50	0,476	0,483	0,491	0,024	0,017	0,009
40	0,377	0,384	0,391	0,023	0,016	0,009
30	0,280	0,286	0,292	0,020	0,014	0,008
20	0,185	0,189	0,194	0,015	0,011	0,006
10	0,091	0,094	0,097	0,009	0,006	0,003

Man sieht also, dafs bei Benutzung von feinem Filtrierpapier der Fehler nur sehr gering ist, er wird vielleicht noch unerheblicher sein, wenn man gar kein Filtrierpapier verwendet, denn es ist zu vermuten, dafs dieses, wenn es auch grobere Bestandteile zurückhält, doch seinerseits auch zur geringen Trübung des Wassers beitragen kann.

WILD giebt ferner interessante Mitteilungen über den Einflufs der Temperatur auf den Lichtverlust in filtriertem

Wasser[1]. Er fand für die hindurchgehende Lichtmenge:

	für 1 dcm
bei 6°,2 C	0,94769
17,7	0,93968
24,4	0,91790

Bei steigender Temperatur wächst also der Absorptionsverlust im Wasser und zwar in schnellerem Mafse, als das Steigen der Temperatur stattfindet. Jedenfalls enthalten diese Zahlen den Hinweis, Lösungen erst nach dem Erkalten optisch zu untersuchen.

II. Einflufs der Temperatur auf spektralanalytische Beobachtungen und Messungen.

Die Resultate spektralanalytischer Messungen können in nicht unbeträchtlichem Grade durch Schwankungen in der Temperatur, welche eventuell während eines Versuches eintreten, beeinflufst werden. Einerseits werden bei steigender Zimmertemperatur die einzelnen Teile des Mefsinstrumentes, sowie die Prismen ausgedehnt, so dafs bei verschiedenen Temperaturen ein und demselben Teilstrich am Mefsapparat verschiedene Wellenlängen des Lichtes entsprechen, andererseits wird durch Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur einer Licht absorbierenden Flüssigkeit die Lage der Absorptionen in ihrem Spektrum verschoben. Über beide Einflüsse der Temperatur auf

---

[1] *Pogg. Ann.* 134, 568 (1868).

spektralanalytische Beobachtungen ist im folgenden eingehenderer Aufschlufs gegeben.

1. Veränderung der Konstanten eines Spektralapparates durch Temperaturschwankungen.

Je mehr die Spektralanalyse als eine gute analytische Methode in Anwendung kam, um so gröfser wurde die Anzahl der in jedem Jahre zu den schon bekannten Thatsachen hinzukommenden neuen Beobachtungen und Daten. In gleichem Mafse vermehrte sich das Bedürfnis einer möglichst genauen Ortsbestimmung im Spektrum. Es zeigte sich deshalb für eine Reihe auch chemischer Untersuchungen, bei welchen man auf die Resultate spektroskopischer Beobachtungen als auf sichere Resultate rechnen wollte, die einfache Mefsvorrichtung mittels reflektierter Skala nach R. Bunsen nicht mehr als eine ausreichende. Dieselbe wird jetzt durch die verschiedenartigsten Mefsvorrichtungen ergänzt, welche Ortsbestimmungen im Spektrum mit grofser Genauigkeit auszuführen gestatten.

Die Genauigkeit, welche nach diesen Methoden scheinbar erreicht werden kann, ist wohl in manchen Fällen nicht erreicht worden, denn bei spektroskopischen Messungen wurde die Temperatur, welche während der Beobachtung herrschte, bisher nicht berücksichtigt, wie wir bei eingehenderen Studien aus der Fachlitteratur erfahren.[1]

Dieser Einflufs der Temperatur fiel uns schon vor längerer Zeit auf, als an zwei der Temperatur nach sehr verschiedenen Tagen die Konstanten eines Universalspektralapparates bestimmt wurden, d. h. die Ablesungen

---

[1] Siehe Publikationen über spektroskopische Messungen, sowie die betreffenden Abschnitte in ausführlicheren Lehrbüchern der Spektralanalyse H. Schellen I, 214—220, H. Kayser 60—61; H. W. Vogel 68—70.

am Apparat in Skalen, beziehungsweise Mikometerteilen auf Wellenlängen reduziert werden sollten. Bevor wir auf die Veränderungen des Apparates durch Temperaturunterschiede eingehen, möchten wir daran erinnern, dafs nach den Untersuchungen von NEWTON, DALE, GLADSTONE, JAMIN, SCHRAUFF, LANDOLT und anderen in allen Flüfsigkeiten — mit Ausnahme des Wassers bei 0^0 bis 4^0 — das Brechungsvermögen mit Zunahme der Dichtigkeit, beziehungsweise Abnahme der Temperatur, wächst. Dafs verschiedene feste Körper, wie Arragonit und Quarz, demselben Gesetze folgen, zeigte RUDBERG, zugleich jedoch, dafs es auch Ausnahmen von diesem Gesetze giebt. Zu letzteren gehört das Glas, wie dieses vor RUDBERG schon ARAGO und NEUMANN erkannt hatten, welche nachwiesen, dafs das Brechungsvermögen des Glases mit Zunahme der Temperatur wächst.

Um nun zu entscheiden, ob diese Ab- und Zunahme des Brechungsvermögens der Prismen bei Veränderungen der Temperatur, verbunden mit den durch Temperaturdifferenzen hervorgerufenen Veränderungen der sonstigen Teile eines Spektralapparates von sicher erkennbarem und zu berücksichtigendem Einflusse auf spektralanalytische Messungen sind, wurden die folgenden Versuche angestellt.

Zu diesem Zwecke bedienten wir uns eines Universalspektralapparates. Der Apparat wurde in ein und derselben, für den Beobachter passenden Einstellung des Beohachtungsfernrohres von Anfang bis zur Beendigung der Versuche belassen und jede Erschütterung, sowie überflüssige Berührung des Apparates vermieden. Das Zimmer, in welchem sich der Apparat befand, wurde auf verschiedene Temperaturen erwärmt und auf einer bestimmten Temperatur immer mehrere Stunden möglichst konstant erhalten, was

soweit gelang, dafs keine gröfseren Schwankungen als solche von 0,4° eintraten. Der Apparat bedurfte, um bei Unterschieden von 15° C. die neue Temperatur vollständig angenommen zu haben, 1 bis 1½ Stunden, weshalb die Messungen auch immer erst ungefähr 2 Stunden, nachdem der Apparat sich in Luft von anderer Temperatur befand, begonnen wurden. Ob die Temperatur eines Apparates konstant war oder sich noch veränderte, wurde in der Weise festgestellt, dafs die Lage irgend einer Linie des Sonnenspektrums durch das Fadenkreuz fixiert, hierauf die Stellung des letzteren unverändert belassen und in Zeitintervallen von ca. einer halben Stunde beobachtet wurde, ob sich die Lage jener Linie noch verändert hatte oder nicht, welch ersteres durch Temperaturveränderungen, wie aus dem unten mitgeteilten Tabellen ersichtlich ist, bewirkt wird.

Um den Einflufs der Temperatur auf diese Messungen zu zeigen, genügt es, die relativen Lagen von vier bis fünf Hauptlinien des Sonnenspektrums, in den am Apparat beobachteten Zahlen der Messtrommel ausgedrückt, anzuführen.

A. Spektralapparat mit einem Glasprisma von 60°.

I. Temperatur = 15° C.

	C	$\frac{D_1 + D_2}{2}$ [1]	E	b	F
I	2561,5	2723,2	2942,3	2980,0	3140,1
II	2561,4	2723,7	2942,9	2979,3	3140,0
III	2561.0	2723,1	2942,1	2979,2	3141,4
IV	2561,3	2722,9	2943,2	2979.1	3141,2
Mittel	2561,3	2723,9	2942,6	2979,4	3140,7

[1] $\frac{D_1 + D_2}{2}$ wurde bestimmt, indem das Fadenkreuz auf die Mitte zwischen D_1 und D_2 eingestellt wurde.

II. Temparatur = 30° C.

	C	$\frac{D_1+D_2}{2}$	E	b	F
I	2565,5	2727,9	2948,7	2983,8	3145,9
II	2565,9	2727,2	2948,9	2983,6	3147,0
III	2565,0	2728,1	2947,9	2984,2	3145,9
IV	2565,9	2728,1	2948,4	2984,0	3146,4
Mittel	2565,8	2727,8	2948,5	2983,9	3146,3

B. Spektralapparat mit einem Quarzprisma von 60°

I. Temperatur = 18° C.

	$\frac{D_1+D_2}{2}$	E	b	F
I	313,9	398,0	413,9	469,6
II	313,1	397,2	414,6	469,9
III	313,9	398,0	414,6	470,5
IV	313,0	396,8	414,0	470,0
Mittel	313,5	397,5	414,3	470,0

II. Temperatur = 29° C.

	$\frac{D_1+D_2}{2}$	E	b	F
I	311,8	396,5	411,5	468,0
II	311,0	396,0	411,9	467,6
III	311,9	396,7	411,5	468,1
IV	312,1	396,9	411,0	468,8
Mittel	311,7	396,5	411,5	468,1

C. Spektralapparat mit dreifachem Rutherfordprisma.

I. Temperatur = 10° C.

	C	$\frac{D_1+D_2}{2}$	E	b
I	1172,0	1436,3	1804,5	1866,9
II	1172,4	1436,0	1805,1	1866,5
III	1172,0	1435,9	1804,9	1866,3
IV	1173,0	1436,7	1805,2	1865,9
Mittel	1172,4	1436,2	18 04,9	1866,4

II. Temperatur = 16° C.

	C	$\frac{D_1+D_2}{2}$	E	b	F
I	1173,5	1437,8	1806,8	1867,8	2150,5
II	1173,2	1437,0	1805,9	1867,6	2150,4
III	1172,7	1436,8	1806,4	1868,1	2151,4
IV	1173,0	1437,0	1806,8	1867,2	2151,3
Mittel	1173,1	1437,2	1806,5	1867,7	2150,9

III. Temperatur 20° C.

	C	$\frac{D_1+D_2}{2}$	E	b	F
I	1174,2	1438,0	1807,5	1868,0	2153,1
II	1174,0	1439,0	1807,0	1869,0	2152,4
III	1174,3	1438,5	1807,0	1868,1	2152,5
IV	1174,9	1438,0	1807,8	1869,0	2153,0
Mittel	1174,4	1438,4	1807,3	1868,5	2152,8

IV. Temperatur 30° C.

	C	$\frac{D_1+D_2}{2}$	E	b	F
I	1178,2	1442,1	1810,8	1872,2	2158,3
II	1177,6	1441,9	1811,0	1872,2	2158,0
III	1177,2	1442,0	1811,0	1872,2	2159,0
IV	1177,9	1441,9	1811,2	1872,3	2159,2
Mittel	1177,7	1442,0	1811,0	1872,2	2158,6

Aus diesen Zahlen geht hervor, dafs die Verschiebung der Spektrallinien durch die Temperatur im Vergleich zu dem möglichen mittleren Fehler einer Beobachtung eine ziemlich grofse ist, denn es kann nach denselben eine Differenz von 25° C., wie sie in nicht ständig geheizten Arbeitsräumen unter dem Einflusse der verschiedenen Jahreszeiten nicht unmöglich ist,[1] die Lage der Linien um folgende Gröfsen[2] verändern.

	C	$\frac{D_1+D_2}{2}$	E	b	F
60° Glasprisma .	+ 7,50 [3]	+ 7,67	+ 9,83	+ 7,50	+ 9,33
60° Quarzprisma .	—	— 4,10	— 2,27	— 6,36	— 4,32
Rutherfordprisma .	+ 8,28	+ 9,06	+ 9,53	+ 9,06	+ 13,75

[1] Ist im Sommer der Apparat eine Zeitlang der direkten Bestrahlung durch die Sonne ausgesetzt, so können die Temperaturdifferenzen noch beträchtlichere sein. Wenn man jedoch dazu gezwungen ist, in der Sonne zu beobachten, so wird die Feststellung der Temperatur des Apparates schwierig und deshalb die Superstition von Spektren das beste Mittel für Ortsbestimmungen sein.

[2] Diese Gröfsen sind ausgedrückt in Einheiten der auf der Mefsvorrichtung angebrachten Teilung.

[3] Das Vorzeichen + bedeutet eine Verschiebung gegen Violett, · gegen Rot.

Durch Temperaturerhöhungen werden also alle Absorptions- und Emissionserscheinungen bei Anwendung von Glasprismen gegen das violette, bei Anwendung von Quarzprismen gegen das rote Ende des Spektrums verschoben, und zwar werden diese Verschiebungen im allgemeinen um so gröfser, in je brechbareren Regionen des Spektrums dieselben stattfinden.[1]

Bei den zu obigen Versuchen benutzten Glasprismen betragen diese Verschiebungen zwischen *C* und *F* im Durchschnitt 9,151 Trommelteile bei Veränderung der Temperatur um 25° oder 0,366 Einheiten bei 1° Temperaturdifferenz. Im allgemeinen ist es deshalb nicht ratsam, einen Apparat zu exakten Messungen zu benutzen bei einer Temperatur, welche um mehr als etwa 3° nach der einen oder anderen Seite von derjenigen Temperatur abweicht, bei welcher das Instrument auf Wellenlängen tariert wurde. Um wirklich richtig beobachten und mit einem tarierten Apparat messen zu können, ist es bei der Bestimmung der Konstanten eines Instrumentes erforderlich, erstens wie bisher üblich[2] die Skalenteile bei einer beliebigen Temperatur auf Wellenlängen zu reduzieren, zweitens die Lagen einer gröfseren Anzahl von Linien bei einer Temperaturdifferenz von mindestens 15° gemessen zu haben,[3] um dann nach den erhaltenen Resultaten die Korrektionen für jede Temperatur anbringen zu können.[4]

---

[1] Die Unregelmäfsigkeiten in der Steigerung des Zuwachses an Brechbarkeit der Linien *E* und *b* sind wohl zum Teil charakteristische Eigenschaften obiger Glassorten, zum Teil können sie auch durch unregelmäfsige Ausdehnung der diesen Regionen des Spektrums entsprechenden Teile der Mefsvorrichtung hervorgerufen sein.

[2] Siehe VOGEL, KAYSER, SCHELLEN (l. c.).

[3] Hierzu eignen sich am besten die Wintermonate.

[4] Die Gröfse der Korrektionen wird für jeden Apparat individuell sein.

Nicht nur die qualitative, sondern auch die quantitative Spektralanalyse wird aus der Berücksichtigung der Temperatur des benutzten Apparates den Nutzen ziehen, dafs ihre Resultate genauer werden. Dieses wird im besonderen in solchen Fällen eintreten, in welchen man gezwungen ist, Teile des Spektrums zu benutzen, in denen benachbarte Regionen von aneinander abweichende Absorptionsverhältnisse besitzen.

2. Einflufs der Temperatür einer gefärbten Lösung auf die Lage der Lichtabsorbtionen im Spektrum und auf die Gröfse der Absorption in einer bestimmten Spektralregion.[1]

Dafs die Farbe von Lösungen von der Temperatur beeinflufst werden kann, ist für eine Reihe von Fällen bekannt. Erwärmt man die grünlich schimmernde Lösung von Kaliumferrocyanis, so nimmt die Flüssigkeit eine intensiver grüne Farbe an. Ein wirklicher Farbenumschlag tritt beim Erwärmen der Lösungen von Platinchlorid, Eisenchlorid, Kobaltchlorid u. s. w., überhaupt besonders beim Erwärmen gefärbter Chloridlösungen von Metalloxyden ein.

Diese dem Chemiker seit langer Zeit bekannten Thatsachen wurden von MELDE,[2] FEUSSNER[3] und GLADSTONE[4] diskutiert und zwar von dem allgemeinen Standpunkt aus, dafs die Farbe der Körper von ihrem Absorptionsspektrum abhängig ist, und somit eine Temperaturveränderung gefärbter Flüssigkeiten nicht nur eine Änderung ihrer Farbe, sondern auch ihres Absorptionsspektrums zur Folge haben kann. Die Spektren des Karmins, Anilinblaus, Fuchsins und anderer Körper sollen derartigen Einflüssen allerdings nicht unterworfen sein.

---

[1] Diese Untersuchung wurde ausgeführt von Hrn. H. BREMER.

[2] *Jahresb.* 1865, 71.

[3] *Berliner akadem. Berichte*, 1865, 144.

Im Laufe der folgenden Untersuchung zeigte es sich, dafs die Lage und Intensität der Absorptionen in den Spektren aller bis jetzt genau untersuchten, gefärbten Lösungen gewissen Schwankungen unter dem Einflufs der Temperatur der Lösung unterworfen sind. In einer Reihe von Fällen wurde deshalb genau die Gröfse des Einflusses der Temperatur auf die Absorptionsspektren durch Messung bestimmt, zumal wir jetzt exaktere Methoden zur Ortsbestimmung von Absorptionen im Spektrum, sowie zur Intensitätsbestimmung dieser Absorptionen besitzen.

Es wurden zu den unten aufgeführten Messungen mit Absicht solche Lösungen nicht verwendet, deren Farbe beim Erwärmen schon dem unbewaffneten Auge merklich sich zu verändern scheint. Die Untersuchung von gefärbten Lösungen wurde zunächst qualitativ ausgeführt, indem mittels eines Universalspektralapparates die Lage der Absorptionen im Spektrum bei verschiedenen Temperaturen bestimmt wurde. Besafs eine Lösung im Absorptionsspektrum keinen Streifen, sondern nur einseitige Absorptionen, so wurde auf die Grenze derselben mit dem Fadenkreuz eingestellt und die Lage der Absorptionsgrenze an der Fernrohrtrommel abgelesen. Bei Einstellung auf die Absorptionsgrenze wurde der Schnittpunkt des Fadenkreuzes auf den Punkt eingestellt, von dem aus nach der Seite der stärkeren Absorption hin kein deutlicher Farbenton mehr wahrnehmbar war. Es wurden stets zehn Einstellungen auf diesen Punkt gemacht und aus denselben das Mittel gezogen.

Waren Streifen in dem zu untersuchendem Absorptionsspektrum vorhanden, so wurde auf die Dunkelheitsmaxima dieser Absorptionsbänder unter allmählichem Verdünnen der Lösung eingestellt, in der Art, wie schon früher von

G. Krüss[1] mitgeteilt worden ist. Nur in den Fällen, in welchen es sich um die Messung gut begrenzter Linien handelte, wurde das Beobachtungsresultat als Mittel aus weniger denn zehn einzelnen Bestimmungen gefunden. Zur Ausführung dieser zunächst qualitativen Versuche wurde bei Bestimmung der Absorptionsmaxima in den Streifen, beziehungsweise bei Ermittelung der Absorptionsgrenzen jeder Körper stets in der gleichen Konzentration seiner Lösung, aber bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

Lage der Dunkelheitsmaxima in den Spektren der Lösungen

von	Streif.	in	bei einer Temperatur von 20°	40°	60°	70°	80°
Kaliumpermanganat,	1.[2]	Wasser	574,9[3]	576,0	576 5	—	576,8
»	2.	»	550,9	551,5	552,9	—	553,7
»	3.	»	524,0	526,3	527,0	—	527,6
»	4.	»	505,8	506,4	507,5	—	508,5
»	5.	»	486,4	487,1	488,1	—	489,7
Salzsaures Thionin	1.	»	602,8	—	—	—	601,2
» »	1.	Alkohol	606,9	—	—	604,5	—
» »	3.	»	560,4	—	—	558,7	—
Dimethyldiäthylthionin, *HI*.	1.	»	659,9	—	—	658,9	—
»		Chloroform	658,9	—	65,73	—	—
»		Schwefelkohlenstoff	668,5	665,3	—	—	—

[1] *Zeitschr. f. phys. Chem.* 2, 314.

[2] Besafs ein Absorptionsspektrum mehrere Streifen, so wurden dieselben von Rot nach Blau hin mit steigender Nummer bezeichnet.

[3] Die angegebenen Werte sind Wellenlängenangaben, in welche Bezeichnungsweise die am Apparat abgelesenen Trommelteile sofort übertragen wurden.

Lage der Dunkelheitsmaxima in den Spektren der Lösungen

von	Streif.	in	bei einer Temperatur von 20°	40°	60°	70°	80°
Dimethylthionin, assym.	1.	Wasser	644,6	—	—	—	641,4
»	1.	Alkohol	634,1	—	—	630,0	—
Tetraäthylthionin-chlorid	1.	Wasser	676,0	—	—	—	673,9
»	1.	Alkohol	662,1	—	—	659,9	—
»	1.	Chloroform	664,7	—	660,5	—	—
»	1	Schwefel-kohlenstoff	667,4	666,9	—	—	—
Dimethyldiäthylthio-ninchlorid		Wasser	672,2	—	—	—	671,7
Tetraäthylindamin .	1.	Chloroform	657,3	—	656,8	—	—
»	1.	Schwefel-kohlenstoff	664,8	663,2	—	—	—
»	2.	Wasser	615,3	—	616,9	—	617,7
»	1.	»	673,9	—	673,4	—	669,1
»	2.	Alkohol	605,2	—	—	606,4	—
»	1.	»	659,4	—	—	657,8	—
Tetramethylindamin		Chloroform	656,7	—	654,2	—	—
»		Schwefel-kohlenstoff	669,6	669,1	—	—	—
Diäthyldimethylthio-ninchlorid, assymetr.		Chloroform	662,1	—	659,9	—	—
Methylenazur, *HI.*		Wasser	643,4	—	—	—	641,8
»		Alkohol	634,2	—	—	630,5	—
»		Chloroform	629,3	—	627,3	—	—
Carmin	3.	Wasser	517,7	—	—	—	515,7
»	1.	»	560,9	—	—	—	558,9
Fuchsin, Para		Alkohol	556,4	—	—	553,6	—

Lage der Dunkelheitsmaxima in den Spektren der Lösungen

von		in	bei einer Temperatur von				
			20°	40°	60°	70°	80°
	Streif.						
Aurin	1.	Wasser (+ 1 Tr. KOH)	534,2	536,1	—	—	538,4
Tetrabromrosolsäure		»	566,4	568,7	—	—	571,0
»		Alkohol	577,0	—	—	578,1	—
Eosin[1]	1.	»	536,1	—	—	537,2	—
»	2.	»	596,6	—	—	498,7	—
Eosinkalium		Wasser	511,4	511,6	512,4	—	514,7
Tetrajodfluoresceïn..	1.	Alkohol	542,4	—	—	545,0	—
»	1.	Chloroform	550,1	—	555,5	—	—
Monomethyltetra-bromfluoresceïn...		Wasser	517,0	—	—	—	519,0
Monoäthyltetrabrom-fluoresceïnkalium .		Alkohol	536,7	—	—	538,4	—
Monomethyltetrabrom-fluoresceïnkalium..		Wasser	516,9	—	—	—	519,0
		Alkohol	529,9	—	—	531,4	—
		Chloroform	538,2	—	539,3	—	—

Bei Veränderung der Temperatur einer gefärbten Lösung finden demnach stets Verschiebungen der Absorptionen im Spektrum statt. Will man in exakter Weise die Lage eines Absorptionsstreifens durch Messung seines Dunkelheitsmaximums bestimmen, so füge man also stets eine Angabe der Temperatur, bei welcher die Messung ausgeführt wurde, bei; am vorteilhaftesten ist es, bei mittlerer Zimmertemperatur von 17,5 ° C. zu arbeiten und dafür Sorge

[1] Die verwendeten Präparate von Eosin und Eosinkalium waren nicht absolut rein, genügten jedoch für obige Zwecke.

zu tragen, dafs die Temperatur der Flüssigkeit (bezw. des Zimmers) um nicht mehr als 3 oder 4 Grade von diesem Mittel abweiche. Man kann bei Temperaturschwankungen der zu messenden Flüssigkeit von ungefähr 6^0 qualitative Messungen der Absorptionsspektren ausführen, deren Resultate noch genügend übereinstimmen. Nicht zulässig ist es, die Lösung eines Farbstoffes, dessen Auflösen man beispielsweise durch Erwärmen unterstützt hat, direkt in heifsem Zustande zur Messung zu bringen, ohne auf die Temperatur Rücksicht zu nehmen.

Nicht nur qualitative Messungen, sondern auch quantitative Bestimmungen auf absorptionsspektralanalytischem Wege werden durch Schwankungen der Temperatur der untersuchten Lösung beeinflufst. Ein solcher Einflufs mufs schon deshalb vorhanden sein, weil man bei diesen Bestimmungen stets mittels des Okularspaltes einen ganz bestimmten Streifen aus dem Gesichtsfeld des Beobachtungsfernrohres, d. h. aus dem Spektrum herausschneidet und in dieser Spektralregion andere Absorptionsverhältnisse vorfinden mufs, wenn durch Veränderung der Temperatur der zu untersuchenden Flüssigkeit die Absorptionsstreifen ihrer Lage nach im Spektrum verschoben werden. In diesem Falle werden sich im benutzten Bezirk verschiedene Teile der Absorptionskurve des betreffenden Körpers bei wechselnden Temperaturverhältnissen befinden.

Es geht dieses aus den auf Seite 277 und 278 mitgeteilten Messungsresultaten hervor.

Zwischen dem Lichtabsorptionsvermögen warmer und kalter Lösungen bestehen also beträchtliche Unterschiede.

Man darf demnach nie heifse Lösungen zu quantitativ spektralanalytischen Bestimmungen benützen.

Betrachtet man die bei 20^0 und bei 60—70^0 gefundenen

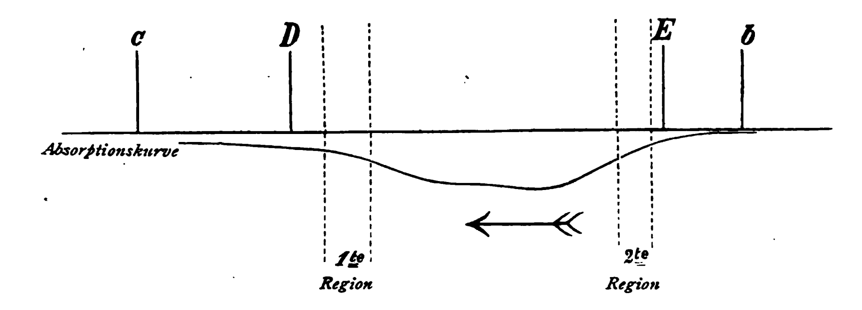
Substanz	Konzentration der Lösung	Zur Beobachtung benutzte Spektralregion	Gefundene übrigbleibende Lichtstärke, wenn die Lösung eine Temperatur besafs von	
			20°	60°—70°
Methylenblau (HCl), in Wasser	1 : 100000	λ 678,9 — λ_1 656,2	0,316 [1]	0,280
» »	»	λ 627,5 — λ_1 609,3	0,420	0,404
» »	»	λ 583,6 — λ_1 571,6	0,728	0 692
» »	»	λ 552,6 — λ_1 540,6	0,832	0,808
» »	»	λ 522,7 — λ_1 513,2	0,928	0,832
» »	»	λ 501,6 — λ_1 493,6	0,932	0,866
» »	»	λ 482,8 — λ_1 475,0	0,955	0,881
» »	»	λ 469,0 — λ_1 461,5	0,988	0,924
Methylenblau ($ZnCl_2$salz.), in Wasser	1 : 100000	λ 678,9 — λ_1 656,2	0,080	0,060
» »	»	λ 627,5 — λ_1 609,3	0,292	0,384
» »	»	λ 583,6 — λ_1 571,6	0,656	0,740
» »	»	λ 552,6 — λ_1 540,6	0,772	0,830
» »	»	λ 522,7 — λ_1 513,2	0,808	0,842
» »	»	λ 501,6 — λ_1 493,6	0,836	0,852
» »	»	λ 482,8 — λ_1 475,0	0,868	0,906
» »	»	λ 469,0 — λ_1 461,5	0,904	0,964
Tetramethylthioninchlorid in Wasser	1 : 100000	λ 627,5 — λ_1 609,3	0,196	0,208
» »	»	λ 583,6 — λ_1 571,6	0,600	0,644
» »	»	λ 552,6 — λ_1 540,6	0,800	0,820
» »	»	λ 522,7 — λ_1 513,2	0,868	0,840
» »	»	λ 501,6 — λ_1 493,6	0,900	0,796
» »	»	λ 482,8 — λ_1 475,0	0,928	0,786
» »	»	λ 469,0 — λ_1 461,5	0,848	0,684

[1] Alle oben für »übrigbleibende Lichtstärke« angeführten Werte sind Mittelzahlen aus je zehn einzelnen Bestimmungen.

Substanz	Konzentration der Lösung	Zur Beobachtung benutzte Spektralregion	Gefundene übrigbleibende Lichtstärke, wenn die Lösung eine Temperatur besafs von 20°	60°—70°
Eosinkalium, in Wasser	1 : 100000	λ 678,9 — λ_1 656,2	0,868	0,884
» »	»	λ 627,5 — λ_1 609,3	0,872	0,840
» »	»	λ 583,6 — λ_1 571,6	0,864	0,816
» »	»	λ 568,1 — λ_1 556,6	0,756	0,668
» »	»	λ 522,7 — λ_1 513,2	0,020	0,048
» »	»	λ 501,6 — λ_1 493,6	0,060	0.080
» »	»	λ 482,8 — λ_1 475,0	0,124	0,144
» »	»	λ 469,0 — λ_1 461,5	0.260	0,276
Fluoresceïnkalium, in Wasser	1 : 100000	λ 678,9 — λ_1 656,2	0,912	0,940
» »	»	λ 627,5 — λ_1 609,3	0,892	0,908
» »	»	λ 583,6 — λ_1 571,6	0,826	0,900
» »	»	λ 552,6 — λ_1 540,6	0,660	0,704
» »	»	λ 522,7 — λ_1 513,2	0,092	0,124
» »	»	λ 501,6 — λ_1 493,6	0,188	0,204
» »	»	λ 482,8 — λ_1 475,0	0,352	0,356
» »	»	λ 469,0 — λ_1 461,5	0,512	0,480
Carmin, in ammoniakalischer Lösung	1 : 10000	λ 678,9 — λ_1 656,2	0 952	0,960
» »	»	λ 627,5 — λ_1 609,3	0,816	0,824
» »	»	λ 583,6 — λ_1 571,6	0,212	0 324
» »	»	λ 552,6 — λ_1 540,6	0,104	0,164
» »	»	λ 522,7 — λ_1 513,2	0,056	0,060
» »	»	λ 501,6 — λ_1 493,6	0,100	0,124
» »	»	λ 482,8 — λ_1 475,0	0,196	0,248
» »	»	λ 469,0 — λ_1 461,5	0,244	0,316
Kaliumchromat, in Wasser	1 : 100	λ 522,7 — λ_1 513,2	0,840	0,796
» »	»	λ 482,8 — λ_1 475,0	0,436	0,404
Tetrajodfluoresceïnkalium, in Wasser	»	λ 552,6 — λ_1 540,6	0,122	0,101
» »	»	λ 501,6 — λ_1 493,6	0,113	0,123
Eosinkalium, in Wasser (gemessen von Dr. Müller)	»	λ 508,3 — λ_1 501,0	0,357	0,390
» »	»	λ 528,3 — λ_1 521,1	0,27	0,255
» »	»	λ 516,9 — λ_1 509,8	0,48	—
» »	»	λ 518,0 — λ_1 510,9	—	0,41

Lichtstärkenwerte genauer, so sieht man, dafs dieselben in einigen Fällen zunehmen, in anderen abnehmen und nur in wenigen Fällen fast konstant bleiben. Dieses verschiedene Verhalten rührt daher, dafs, wie anfangs gezeigt wurde, auch die Lage der Absorptionsstreifen im Spektrum sich verschiebt.

Wandert beispielsweise das Dunkelheitsmaximum eines in Gelbgrün befindlichen Streifens beim Erwärmen der



Absorptionsflüssigkeit nach Rot, so wird bei Messung der übrigbleibenden Lichtstärke in einer ersten Region, die vom Streifen aus nach der weniger brechbaren Seite des Spektrums hin liegt, bei höherer Temperatur der Lösung eine gröfsere Lichtabsorption sich geltend machen, als bei niederer Temperatur, und es mufs in diesem Falle der gefundene Wert für die übrigbleibende Lichtstärke geringer sein. In einer zweiten Region, die auf der anderen Seite des Streifens liegt, tritt der umgekehrte Fall ein.

Beispiele für derartige Fälle sind in oben mitgeteilter Tabelle enthalten; so sei nur auf die zuletzt aufgeführten Messungen des Tetrajodfluoresceïnkaliums und Eosinkaliums hingewiesen. Das Dunkelheitsmaximum der Lösung von Tetrajodfluoresceïnkalium in Wasser liegt zwischen den

beiden zu quantitativen Bestimmungen benutzten Regionen, nämlich ca. bei $\lambda = 525,0$ und wandert beim Erwärmen der Lösung nach Rot. Dem entsprechend wächst in der Region λ 501,6 — λ_1 493,6 beim Erwärmen die übrigbleibende Lichtstärke, während in der, auf der anderen Seite des Streifens gelegenen Region λ 552,6 — λ_1 540,6 der Wert für die Lichtstärke fällt. Ebenso zeigen beim Eosinkalium die Regionen λ 508,3 — λ_1 501,0 und λ 528,3 — λ_1 521,1 ein entgegengesetztes Verhalten, da auch hier das Dunkelheitsmaximum zwischen den beiden untersuchten Regionen liegt.

Aufserdem scheint sich die Intensität der Absorption in den Spektren fast aller Körper an und für sich schon beim Erwärmen zu verändern. Dieses kann man in der Weise messen, dafs man die Lage des Okularspaltes im Beobachtungsfernrohr allerdings unverändert läfst, jedoch das Fernrohr selbst um gerade soweit und in derselben Richtung verschiebt, als sich die Lage der Absorptionen qualitativ im Spektrum beim Erwärmen der Flüssigkeit verschiebt. Als Beispiel für diesen Fall dienen die beiden letzten, in obiger Tabelle aufgeführten Messungen des Eosinkaliums in den Regionen λ 516,9 — λ_1 509,8 und λ 518,8 — λ_1 510,9.

III. Tafel der den übrigbleibenden Lichtstärken entsprechenden Extinktionskoëffizienten.

Fast alle der im vorstehenden Buche mitgeteilten quantitativen Spektralanalysen wurden nach VIERORDTscher Methode ausgeführt, bei welcher nach Einstellung der beiden Spektralhälften auf gleiche Helligkeit am Doppelspalt direkt die »übrigbleibende Lichtstärke« (I') abgelesen wird. Da der Extinktionskoëffizient $e = -\log I'$ ist, so ist zur Berechnung desselben der Logarithmus der an der Spaltteilung abgelesenen Werte von der negativen Charakteristik dieser Logarithmen abzuziehen. Um eine solche jedesmalige Rechnung und Benutzung der Logarithmentafel zu umgehen, hat K. VIERORDT in seinem wiederholt citierten klassischen Werke (Tübingen 1873, 164) Tabellen mitgeteilt, aus welchen man zu jeder vorkommenden Lichtstärke (0,999 bis 0,001, d. h. 99 bis 1 Trommelteile) direkt den zugehörenden Extinktionskoëffizienten entnehmen kann. Zur Erleichterung des Arbeitens nach den auf obigen Blättern mitgeteilten Methoden sei deshalb auch ein Auszug aus den VIERORDTschen Tabellen mitgeteilt, so dafs zu den am häufigsten vorkommenden »übrigbleibenden Lichtstärken« auch schnell der zugehörige Extinktionskoëffizient auffindbar ist.

Lichtstärke	Extinktions-koëffizient	Lichtstärke	Extinktions-koëffizient	Lichtstärke	Extinktions-koëffizient
0,990	0,00437	0,790	0,10238	0,635	0,19723
0,980	0,00878	0,785	0,10514	0,630	0,20066
0,970	0,01323	0,780	0,10791	0,625	0,20412
0,960	0,01773	0,775	0,11070	0,620	0,20762
0,950	0,02228	0,770	0,11351	0,615	0,21113
0,940	0,02688	0,765	0,11634	0,610	0,21468
0,930	0,03152	0,760	0,11919	0,605	0,21825
0,920	0,03622	0,755	0,12206	0,600	0,22185
0,910	0,04096	0,750	0,12494	0,598	0,22330
0,900	0,04576	0,745	0,12785	0,595	0,22549
0,895	0,04818	0,740	0,13077	0,593	0,22695
0,890	0,05061	0,735	0,13372	0,590	0,22915
0,885	0,05306	0,730	0,13668	0,588	0,23063
0,880	0,05552	0,725	0,13967	0,585	0,23285
0,875	0,05800	0,720	0,14267	0,583	0,23434
0,870	0,06049	0,715	0,14570	0,580	0,23658
0,865	0,06299	0,710	0,14875	0,578	0,23808
0,860	0,06551	0,705	0,15182	0,575	0,24034
0,855	0,06804	0,700	0,15491	0,573	0,24185
0,850	0,07059	0,695	0,15802	0,570	0,24413
0,845	0,07315	0,690	0,16116	0,568	0,24566
0,840	0,07573	0,685	0,16431	0,565	0,24796
0,835	0,07832	0,680	0,16750	0,563	0,24950
0,830	0,08093	0,675	0,17070	0,560	0,25182
0,825	0,08355	0,670	0,17393	0,558	0,25337
0,820	0,08619	0,665	0,17718	0,555	0,25571
0,815	0,08885	0,660	0,18046	0,553	0,25728
0,810	0,09152	0,655	0,18376	0,550	0,25964
0,805	0,09421	0,650	0,18709	0,548	0,26122
0,800	0,09691	0,645	0,19045	0.545	0,26361
0,795	0,09964	0,640	0,19382	0,543	0,26521

Lichtstärke	Extinktions-koëffizient	Lichtstärke	Extinktions-koëffizient	Lichtstärke	Extinktions-koëffizient
0,540	0,26761	0,463	0,33442	0,394	0,40451
0,538	0,26922	0,460	0,33725	0,393	0,40561
0,535	0,27165	0,458	0,33914	0,392	0,40672
0,533	0,27328	0,455	0,34199	0,391	0,40783
0,530	0,27573	0,453	0,34391	0,390	0,40894
0,528	0,27737	0,450	0,34679	0,389	0,41006
0,525	0,27985	0,448	0,34873	0,388	0,41117
0,523	0,28150	0,445	0,35164	0,387	0,41229
0,520	0,28400	0,443	0,35360	0,386	0,41342
0,518	0,28568	0,440	0,35655	0,385	0,41454
0,515	0,28820	0,438	0,35853	0,384	0,41567
0,513	0,28989	0,435	0,36152	0,383	0,41681
0,510	0,29243	0,433	0,36352	0,382	0,41794
0,508	0,29414	0,430	0,36654	0,381	0,41908
0,505	0,29671	0,428	0,36856	0,380	0,42022
0,503	0,29844	0,425	0,37162	0,379	0,42137
0,500	0,30103	0,423	0,37366	0,378	0,42251
0,498	0,30278	0,420	0,37676	0,377	0,42366
0,495	0,30540	0,418	0,37883	0,376	0,42482
0,493	0,30716	0,415	0,38196	0,375	0,42597
0,490	0,30981	0,413	0,38405	0,374	0,42713
0,488	0,31159	0,410	0,38722	0,373	0,42830
0,485	0,31426	0,408	0,38934	0,372	0,42946
0,483	0,31606	0,405	0,39255	0,371	0,43063
0,480	0,31876	0,403	0,39460	0,370	0,43180
0,478	0,32058	0,400	0,39794	0,369	0,43298
0,475	0,32331	0,399	0,39903	0,368	0,43416
0,473	0,32514	0,398	0,40012	0,367	0,43534
0,470	0,32791	0,397	0,40121	0,366	0,43652
0,468	0,32976	0,396	0,40231	0,365	0,43771
0,465	0,33255	0,395	0,40341	0,364	0,43890

Lichtstärke	Extinktions-koëffizient	Lichtstärke	Extinktions-koëffizient	Lichtstärke	Extinktions-koëffizient
0,363	0,44010	0,332	0,47887	0,301	0,52144
0,362	0,44130	0,331	0,48018	0,300	0,52288
0,361	0,44250	0,330	0,48149	0,299	0,52433
0,360	0,44370	0,319	0,48281	0,298	0,52579
0,359	0,44491	0,328	0,48413	0,297	0,52726
0,358	0,44613	0,327	0,48546	0,296	0,52871
0,357	0,44734	0,326	0,48679	0,295	0,53018
0,356	0,44855	0,325	0,48812	0,294	0,53166
0,355	0,44978	0,324	0,48946	0,293	0,53314
0,354	0,45100	0,323	0,49080	0,292	0,53462
0,353	0,45223	0,322	0,49215	0,291	0,53611
0,352	0,45346	0,321	0,49350	0,290	0,53761
0,351	0,45470	0,320	0,49485	0,289	0,53919
0,350	0,45594	0,319	0,49621	0,288	0,54061
0,349	0,45718	0,318	0,49758	0,287	0,54212
0,348	0,45843	0,317	0,49895	0,286	0,54364
0,347	0,45968	0,316	0,50032	0,285	0,54516
0,346	0,46093	0,315	0,50169	0,284	0,54669
0,345	0,46219	0,314	0,50308	0,283	0,54822
0,344	0,46345	0,313	0,50446	0,282	0,54976
0,343	0,46471	0,312	0,50585	0,281	0,55130
0,342	0,46598	0,311	0,50724	0,280	0,55285
0,341	0,46725	0,310	0,50864	0,279	0,55440
0,340	0,46853	0,309	0,51005	0,278	0,55596
0,339	0,46981	0,308	0,51145	0,277	0,55753
0 338	0,47109	0,307	0,51287	0,276	0,55910
0,337	0,47238	0,306	0,51428	0,275	0,56067
0,336	0,47367	0,305	0,51571	0,274	0,56225
0,335	0,47496	0,304	0,51713	0,273	0,56384
0,334	0,47626	0,303	0,51856	0,272	0,56544
0,333	0,47756	0,302	0,52000	0,271	0,56704

Lichtstärke	Extinktions-koëffizient	Lichtstärke	Extinktions-koëffizient	Lichtstärke	Extinktions-koëffizient
0,270	0,56864	0,239	0,62161	0,208	0,68194
0,269	0,57025	0,238	0,62343	0,207	0,68403
0,268	0,57187	0,237	0,62526	0,206	0,68614
0,267	0,57349	0,236	0,62709	0,205	0,68825
0,266	0,57512	0,235	0,62894	0,204	0,69037
0,265	0,57676	0,234	0,63079	0,203	0,69251
0,264	0,57840	0,233	0,63265	0,202	0,69465
0,263	0,58005	0,232	0,63452	0,201	0,69681
0,262	0,58170	0,231	0,63639	0,200	0,69897
0,261	0,58336	0,230	0,63828	0,199	0,70115
0,260	0,58503	0,229	0,64017	0,198	0,70334
0,259	0,58671	0,228	0,64207	0,197	0,70554
0,258	0,58839	0,227	0,64398	0,196	0,70775
0,257	0,59007	0,226	0,64590	0,195	0,70995
0,256	0,59176	0,225	0,64782	0,194	0,71220
0,255	0,59346	0,224	0,64976	0,193	0,71445
0,254	0,59517	0,223	0,65170	0,192	0,71670
0,253	0,59688	0,222	0,65365	0,191	0,71897
0,252	0,59860	0,221	0,65561	0,190	0,72125
0,251	0,60033	0,220	0,65758	0,189	0,72354
0,250	0,60206	0,219	0,65956	0,188	0,72585
0,249	0,60381	0,218	0,66155	0,187	0,72816
0,248	0,60555	0,217	0,66355	0,186	0,73049
0,247	0,60731	0,216	0,66555	0,185	0,73283
0,246	0,60907	0,215	0,66757	0,184	0,73519
0,245	0,61084	0,214	0,66959	0,183	0,73755
0,244	0,61262	0,213	0,67163	0,182	0,73993
0,243	0,61440	0,212	0.67367	0,181	0,74233
0,242	0,61619	0,211	0,67572	0,180	0,74473
0,241	0,61799	0,210	0,67779	0,179	0,74715
0,240	0,61979	0,209	0,67986	0,178	0,74958

Lichtstärke	Extinktions-koëffizient	Lichtstärke	Extinktions-koëffizient	Lichtstärke	Extinktions-koëffizient
0,177	0,75203	0,146	0,83565	0,115	0,93931
0,176	0,75449	0,145	0,83864	0,114	0,94310
0,175	0,75697	0,144	0,84164	0,113	0,94693
0,174	0,75946	0,143	0,84467	0,112	0,95079
0,173	0,76196	0,142	0,84772	0,111	0,95468
0,172	0,76448	0,141	0,85079	0,110	0,95861
0,171	0,76701	0,140	0,85388	0,109	0,96258
0,170	0,76956	0,139	0,85699	0,108	0,96658
0,169	0,77212	0,138	0,86013	0,107	0,97062
0,168	0,77470	0,137	0,86328	0,106	0,97470
0,167	0,77729	0,136	0,86647	0,105	0,97882
0,166	0,77990	0,135	0,86967	0,104	0,98297
0,165	0,78252	0,134	0,87290	0,103	0,98719
0,164	0,78516	0,133	0,87615	0,102	0,99140
0,163	0,78782	0,132	0,87943	0,101	0,99568
0,162	0,79049	0,131	0,88273	0,100	1,00000
0,161	0,79318	0,130	0,88606	0,099	1,00437
0,160	0,79588	0,129	0,88942	0,098	1,00878
0,159	0,79861	0,128	0,89279	0,097	1,01323
0,158	0,80135	0,127	0,89620	0,096	1,01773
0,157	0,80411	0,126	0,89963	0,095	1,02228
0,156	0,80688	0,125	0,90309	0,094	1,02688
0,155	0,80967	0,124	0,90658	0,093	1,03152
0,154	0,81248	0,123	0,91010	0,092	1,03622
0,153	0,81531	0,122	0,91365	0,091	1,04096
0,152	0,81816	0,121	0,91722	0,090	1,04546
0,151	0,82103	0,120	0,92082	0,089	1,05061
0,150	0,82391	0,119	0,92446	0,088	1,05552
0,149	0,82682	0,118	0,92812	0,087	1,06094
0,148	0,82974	0,117	0,93182	0,086	1,06551
0,147	0,83269	0,116	0,93555	0,085	1,07059

Lichtstärke	Extinktions-koëffizient	Lichtstärke	Extinktions-koëffizient	Lichtstärke	Extinktions-koëffizient
0,084	1,07573	0,061	1,21468	0,038	1,42022
0,083	1,08093	0,060	1,22185	0,037	1,43180
0,082	1,08619	0,059	1,22915	0,036	1,44370
0,081	1,09152	0,058	1,23658	0,035	1,45594
0,080	1,09692	0,057	1,24413	0,034	1,46853
0,079	1,10238	0,056	1,25182	0,033	1,48149
0,078	1,10791	0,055	1,25964	0,032	1,49485
0,077	1,11351	0,054	1,26761	0,031	1,50864
0,076	1,11919	0,053	1,27573	0,030	1,52288
0,075	1,12494	0,052	1,28400	0,029	1,53761
0,074	1,13077	0,051	1,29243	0,028	1,55285
0,073	1,13668	0,050	1,30103	0,027	1,56864
0,072	1,14267	0,049	1,30981	0,026	1,58503
0,071	1,14875	0,048	1,31876	0,025	1,60206
0,070	1,15491	0,047	1,32791	0,024	1,61979
0,069	1,16116	0,046	1,33725	0,023	1,63828
0,068	1,16750	0,045	1,34679	0,022	1,65758
0,067	1,17393	0,044	1,35655	0,021	1,67779
0,066	1,18046	0,043	1,36654	0,020	1,69897
0,065	1,18709	0,042	1,37676	0,015	1,82391
0,064	1,19382	0,041	1,38722	0,010	2,00000
0,063	1,20066	0,040	1,39794	0,005	2,30103
0,062	1,20761	0,039	1,40894		

IV. Tafel zur Auffindung der Wellenlängen

für einen Ort im Spektrum, dessen Lage nur in Bezug auf die beiden Hauptlinien, zwischen denen er liegt, charakterisiert ist.

Zur Ausführung der im vorstehenden Buche mitgeteilten quantitativ-spektralanalytischen Methoden ist es erforderlich, einen bestimmten Bezirk aus dem Spektrum abzugrenzen; es wurde die Grenze solcher Spektralregionen entweder durch die diesen Orten entsprechende Wellenlänge bezeichnet oder angegeben, in welchem Verhältnis die Lage dieses Spektralortes zu den beiden benachbarten Hauptlinien des Sonnenspektrums sich befindet. Hierbei wurden die Zwischenräume zwischen den mit Buchstaben belegten FRAUENHOFERschen Linien in je 100 Intervalle geteilt gedacht.

Die letztere, von K. VIERORDT eingeführte Bezeichnungsweise ist kaum sehr exakt, weil bei Abgrenzung beispielsweise der Region $D\,37\,E — D\,61\,E$ in zwei Spektralapparaten mit Prismen von verschiedener Glasart auch der Farbe und Wellenlänge nach von einander abweichende Bezirke in den beiden Apparaten zur Einstellung gelangen können. Grofs wird diese Differenz im Durchschnitt allerdings nicht sein, immerhin ist nicht zu übersehen, dafs Wellenlängenangaben für die Grenzen einer benutzten Spektralregion, die gemacht werden können, wenn man

sich eines auf möglichst viele Sonnenlinien tarierten Apparates bedient, bedeutend exakter sind.

Da die VIERORDTsche Bezeichnungsweise noch viel im Gebrauch ist, und man manches Mal in die Lage kommt, einen nach dieser Benennungsart bezeichneten Bezirk an einem auf Wellenlängen tarierten Apparat abzugrenzen, so sind folgende Reduktionstabellen beigefügt, um die jedesmalige Umrechnung zu ersparen.

Es lag nahe, diese Tabellen so herzustellen, dafs man für einen bestimmten Spektralapparat in ein Koordinatennetz auf bekannte Weise die einerseits auf Wellenlängen, andererseits auf die FRAUNHOFERschen Linien bezogene Kurve des Spektrums zeichnete und aus dieser Kurve dann für die zwischen den einzelnen FRAUNHOFERschen Linien Punkte die Wellenlängen entnahm. Weil dieses aber aus den vorstehend angeführten Gründen doch nur für den benutzten Apparat vollkommen richtig sein könnte und für jeden anderen nicht ganz zutreffend sein würde, so wurden die Tabellen in der Weise hergestellt, dafs die Intervalle zwischen je zwei der Hauptlinien des Sonnenspektrums sowohl nach dem räumlichen Abstand, wie der Wellenlänge[1] nach in hundert Teile geteilt wurden.[2] Dieses Vorgehen, obwohl es ein willkürliches ist, hat den Vorzug, dafs es nicht auf die Eigenschaften eines bestimmten Spektralapparates begründet ist, sondern, dafs man im Gegenteil bei Benutzung der Tabellen im stande ist, zu ermitteln, dafs und wie ihre Angaben von der Wirklichkeit in Bezug auf irgend einen Apparat abweichen; grofse Abweichungen werden nicht vorhanden sein, so dafs die gegebenen Tabellen für die praktische Arbeit vollkommen ausreichen werden.

---

[1] Unter Zugrundelegung der ÅNGSTRÖMschen Werte.

[2] Also in gleicher Weise wie früher von K. VIERORDT.

A — a		a — B		B — C		C — D		D — E		E — b	
Bezeichnung des Spektralortes nach											
Sonnenlinien	Wellenlängen	Sonnenlinien	Wellenlängen	Sonnenlinien	Wellenlängen	Sonnenlinien	Wellenlängen	Sonnenlinien	Wellenlängen	Sonnenlinien	Wellenlängen
A	760,4	a	718,9	B	686,7	C	656,2	D	589,2	E	526,9
A 5 a	758,4	a 5 B	717,3	B 5 C	685,2	C 5 D	652,9	D 5 E	586,1	E 5 b	526,5
A 10 a	756,3	a 10 B	715,7	B 10 C	683,7	C 10 D	649,5	D 10 E	583,0	E 10 b	526,0
A 15 a	754,2	a 15 B	714,1	B 15 C	682,2	C 15 D	646,2	D 15 E	579 9	E 15 b	525,6
A 20 a	752,1	a 20 B	712,5	B 20 C	680,6	C 20 D	642,8	D 20 E	576,8	E 20 b	525,1
A 25 a	750,0	a 25 B	710,9	B 25 C	679,1	C 25 D	639,5	D 25 E	573,7	E 25 b	524,7
A 30 a	748,0	a 30 B	709,2	B 30 C	677,6	C 30 D	636,1	D 30 E	570,5	E 30 b	524,3
A 35 a	745,9	a 35 B	707,6	B 35 C	676,1	C 35 D	632,8	D 35 E	567,4	E 35 b	523,9
A 40 a	743,8	a 40 B	706,0	B 40 C	674,6	C 40 D	629,4	D 40 E	564,3	E 40 b	523,5
A 45 a	741,7	a 45 B	704,4	B 45 C	673,0	C 45 D	626,1	D 45 E	561,2	E 45 b	523,0
A 50 a	739,7	a 50 B	702,8	B 50 C	671,5	C 50 D	622,7	D 50 E	558,1	E 50 b	522,6
A 55 a	737,6	a 55 B	701,2	B 55 C	670,0	C 55 D	619,4	D 55 E	554,9	E 55 b	522,2
A 60 a	735,5	a 60 B	699,6	B 60 C	668,5	C 60 D	616,0	D 60 E	551,8	E 60 b	521,8
A 65 a	733,5	a 65 B	698,0	B 65 C	667,0	C 65 D	612,7	D 65 E	548,7	E 65 b	521,4
A 70 a	731,4	a 70 B	696,4	B 70 C	665,4	C 70 D	609,3	D 70 E	545,6	E 70 b	520,9
A 75 a	729,3	a 75 B	694,8	B 75 C	663,9	C 75 D	606,0	D 75 E	542,5	E 75 b	520,5
A 80 a	727,2	a 80 B	693,1	B 80 C	662,4	C 80 D	602,6	D 80 E	539,4	E 80 b	520,1
A 85 a	725,2	a 85 B	691,5	B 85 C	660,9	C 85 D	599,3	D 85 E	536,3	E 85 b	519,7
A 90 a	723,1	a 90 B	689,9	B 90 C	659,3	C 90 D	595,9	D 90 E	533,1	E 90 b	519,2
A 95 a	721,0	a 95 B	688,3	B 95 C	657,7	C 95 D	592,6	D 95 E	530,0	E 95 b	518,8

Bezeichnung des Spektralortes nach											
b — F		E — F		F — G		G — h		h — H_1		G — H_1	
Sonnen-linien	Wellen-längen	Sonnen-linien	Wellen-längen	Sonnen-linien	Wellen-längen	Sonnen-linien	Wellen-längen	Sonnen-linien	Wellen-längen	Sonnen-linien	Wellen-längen
b	518,3	E	526,9	F	486,1	G	430,6	h	410,1	G	430,6
b 5 F	516,7	E 5 F	524,9	F 5 G	483,3	G 5 h	429,6	h 5 H	409,4	G 5 H	428,9
b 10 F	515,1	E 10 F	522,8	F 10 G	480,6	G 10 h	428,6	h 10 H	408,8	G 10 H	427,2
b 15 F	513,5	E 15 F	520,8	F 15 G	477,8	G 15 h	427,5	h 15 H	408,1	G 15 H	425,5
b 20 F	511,9	E 20 F	518,7	F 20 G	475,0	G 20 h	426,5	h 20 H	407,4	G 20 H	423,8
b 25 F	510,2	E 25 F	516,7	F 25 G	472,2	G 25 h	425,5	h 25 H	406,7	G 25 H	422,1
b 30 F	508,6	E 30 F	514,7	F 30 G	469,5	G 30 h	424,5	h 30 H	406,1	G 30 H	420,4
b 35 F	507,0	E 35 F	512,6	F 35 G	466,7	G 35 h	423,5	h 35 H	405,4	G 35 H	418,7
b 40 F	505,4	E 40 F	510,6	F 40 G	463,9	G 40 h	422,4	h 40 H	404,7	G 40 H	417,0
b 45 F	503,8	E 45 F	508,5	F 45 G	461,1	G 45 h	421,4	h 45 H	404,0	G 45 H	415,3
b 50 F	502,2	E 50 F	506,5	F 50 G	458,4	G 50 h	420,4	h 50 H	403,4	G 50 H	413,7
b 55 F	500,6	E 55 F	504,5	F 55 G	455,6	G 55 h	419,4	h 55 H	402,7	G 55 H	412,0
b 60 F	499,0	E 60 F	502,4	F 60 G	452,8	G 60 h	418,3	h 60 H	402,1	G 60 H	410,3
b 65 F	497,4	E 65 F	500,4	F 65 G	450,0	G 65 h	417,3	h 65 H	401,4	G 65 H	408,6
b 70 F	495,8	E 70 F	498,3	F 70 G	447,3	G 70 h	416,3	h 70 H	400,7	G 70 H	406,9
b 75 F	494,2	E 75 F	496,3	F 75 G	444,5	G 75 h	415,2	h 75 H	400,0	G 75 H	405,2
b 80 F	492,5	E 80 F	494,3	F 80 G	441,7	G 80 h	414,2	h 80 H	399,4	G 80 H	403,5
b 85 F	490,9	E 85 F	492,2	F 85 G	438,9	G 85 h	413,2	h 85 H	398,7	G 85 H	401,8
b 90 F	489,3	E 90 F	490,2	F 90 G	436,2	G 90 h	412,1	h 90 H	398,0	G 90 H	400,1
b 95 F	487,7	E 95 F	488,1	F 95 G	433,4	G 95 h	411,1	h 95 H	397,3	G 95 H	398,4

V.

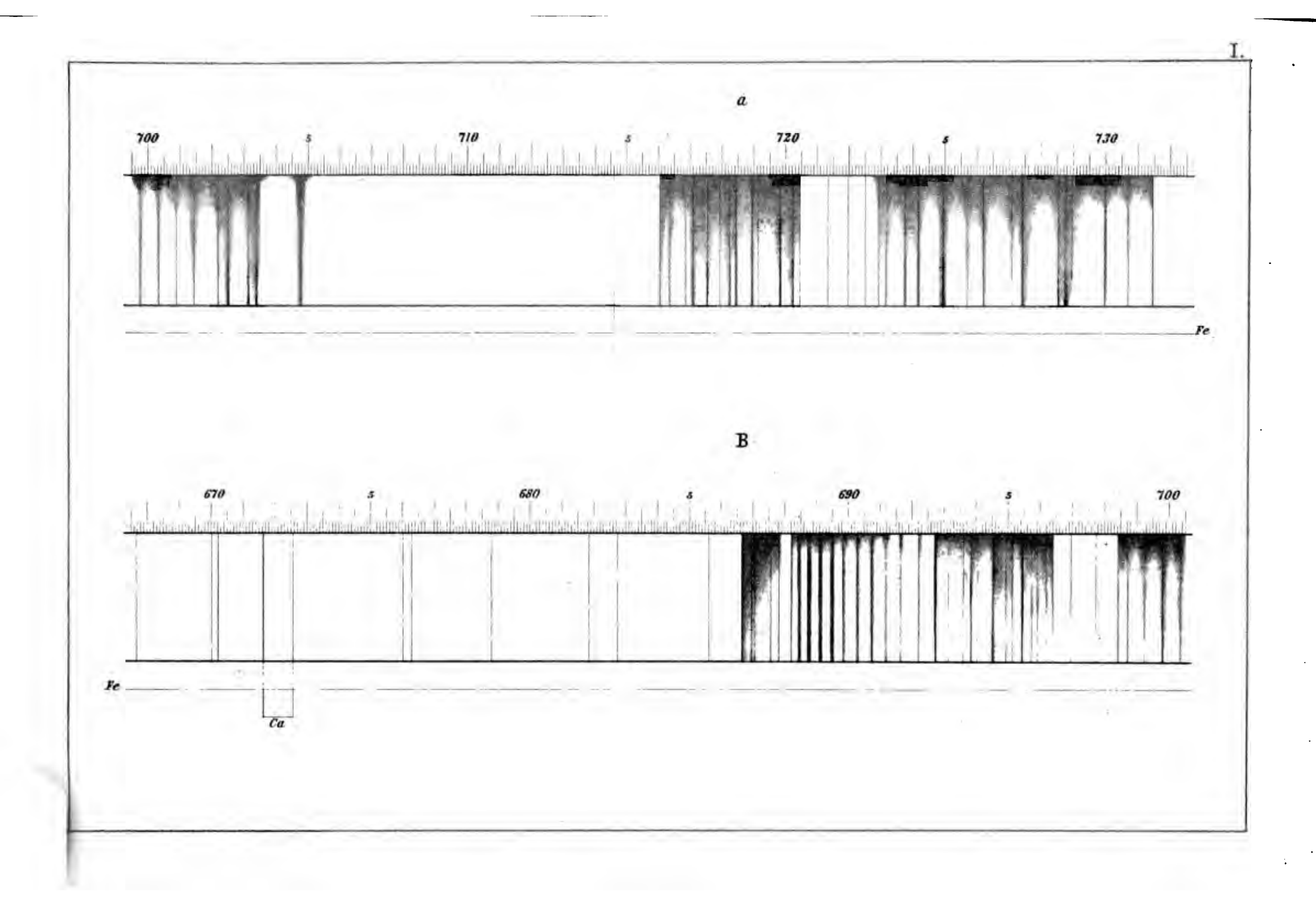
Normales Sonnenspektrum

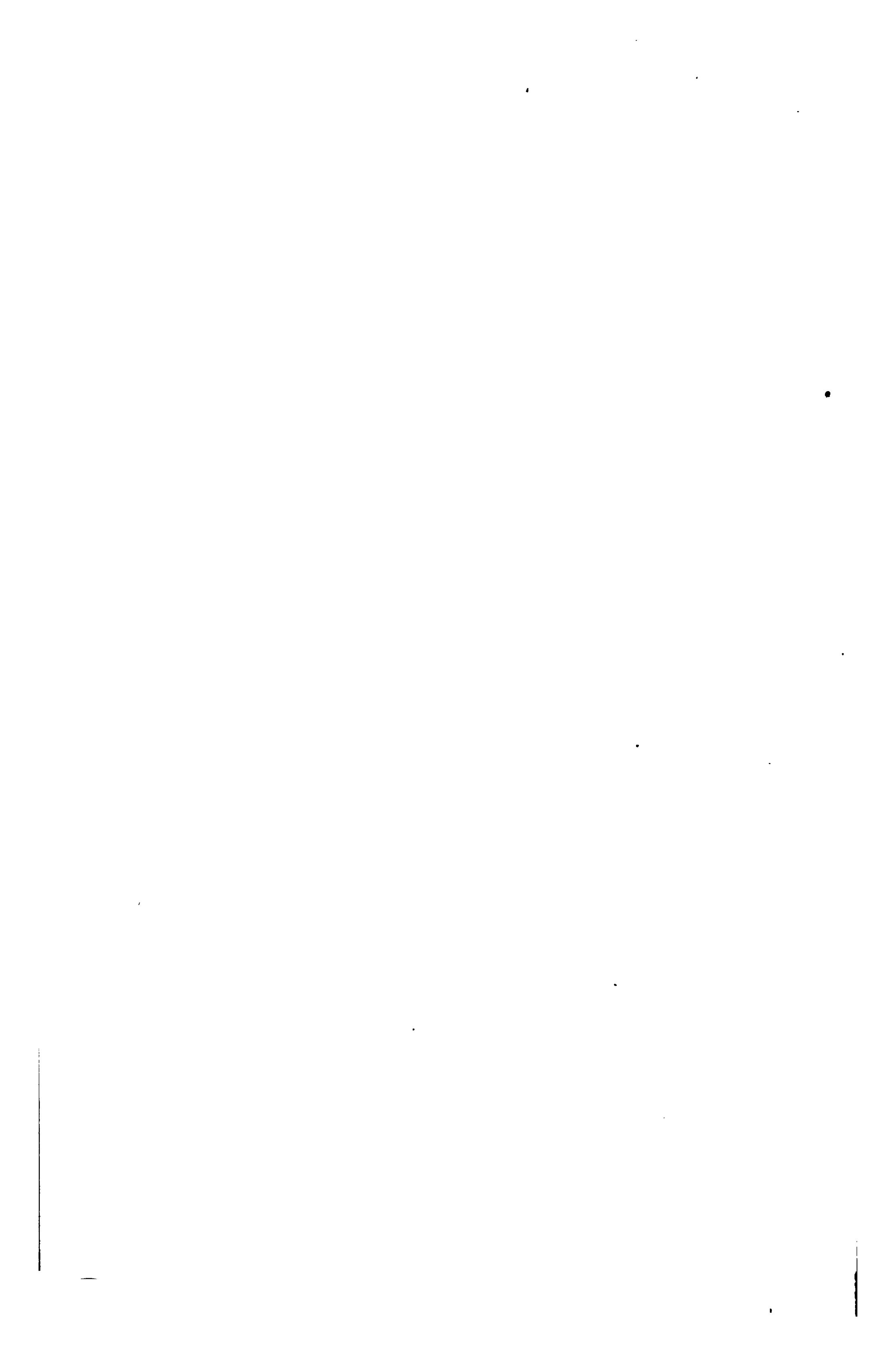
nach

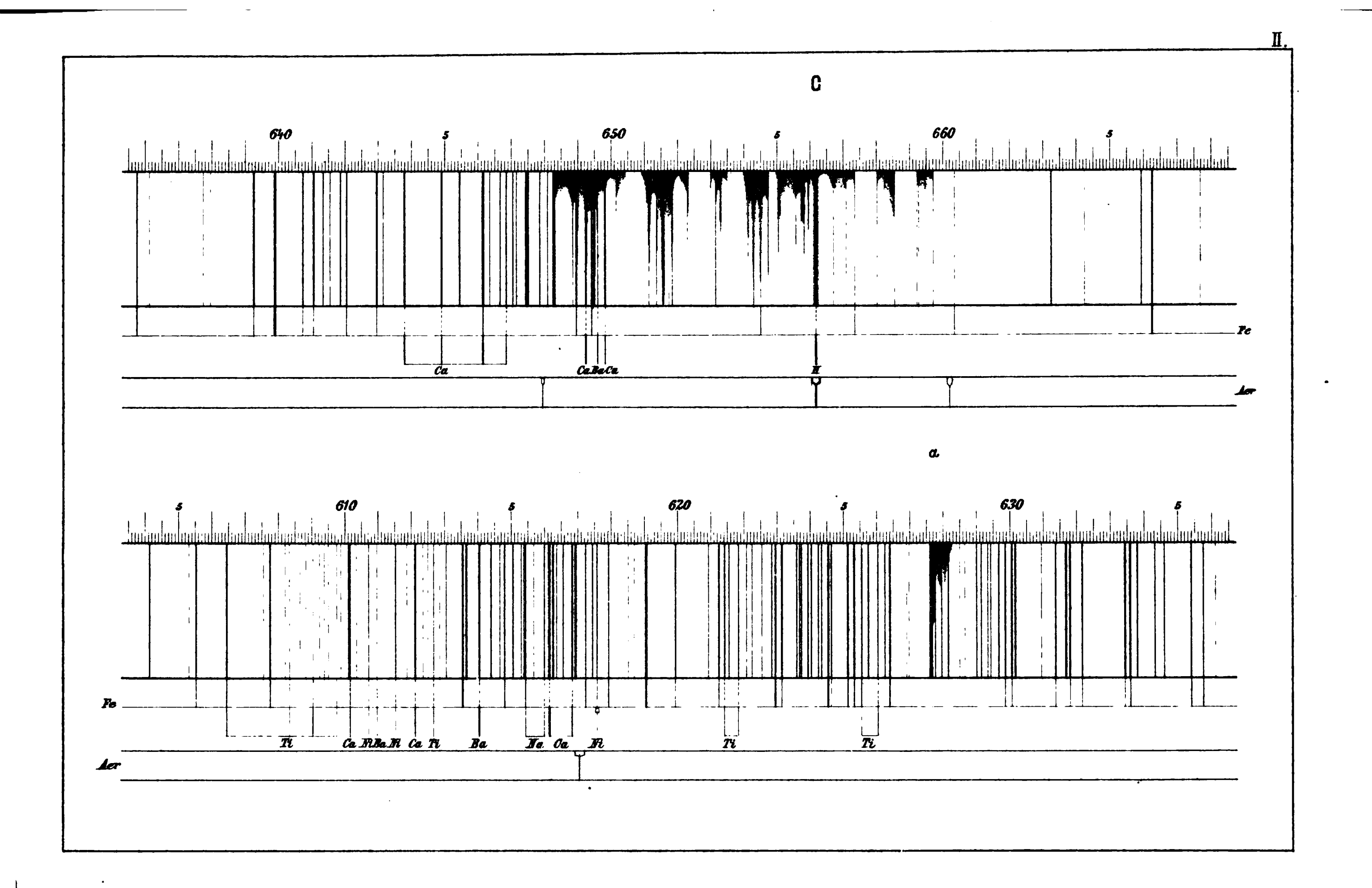
A. J. Ångström.

Zur Benutzung bei Tarierung des Spektralapparates auf Wellenlängen.

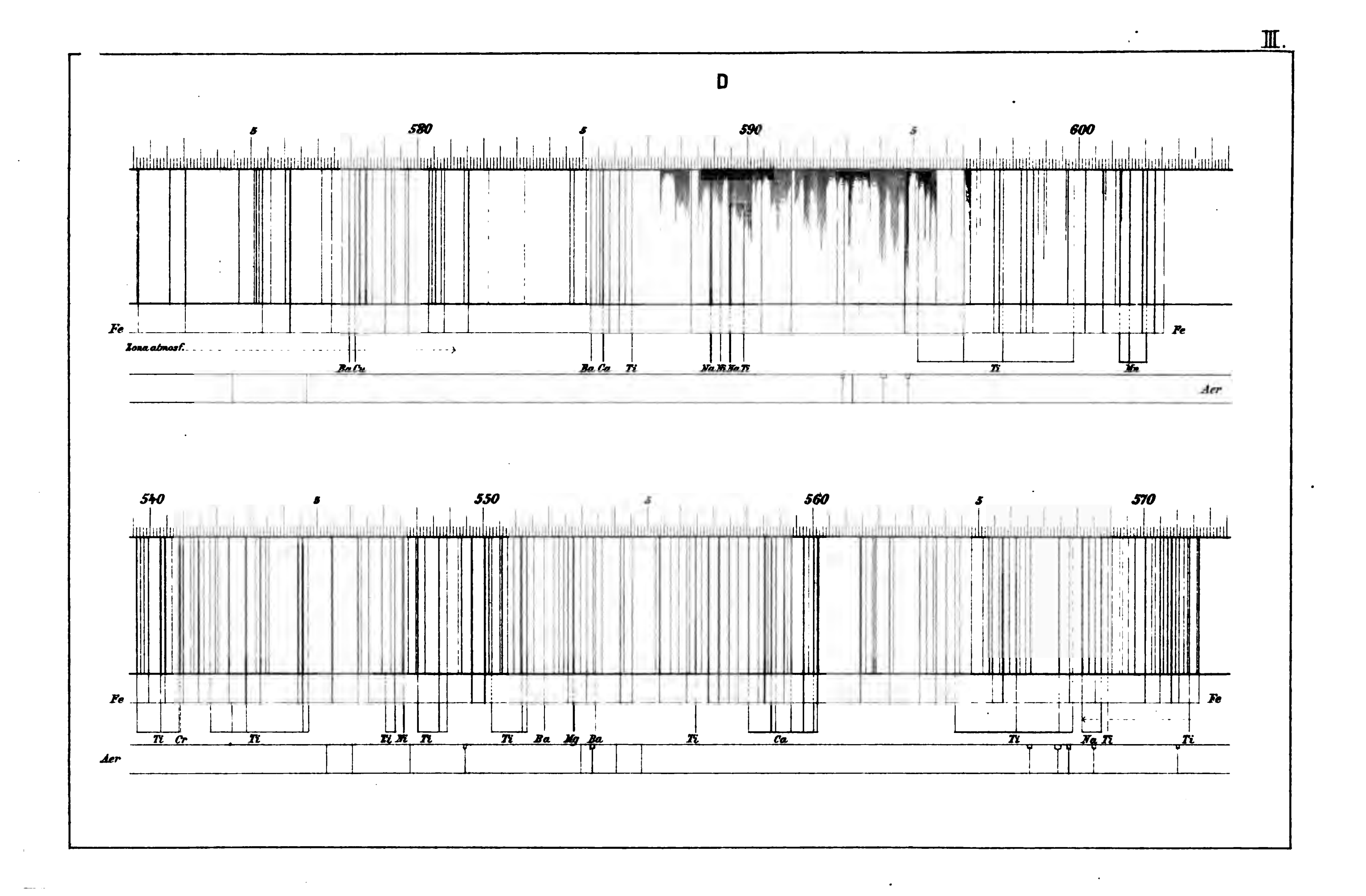
Ein Teil des Maſsstabes entspricht einer Wellenlänge von
ein Zehnmilliontel Millimeter.


I.
a
700
5
710
5
720
5
730
Fe
B
670
5
680
5
690
5
700
Fe
Ca



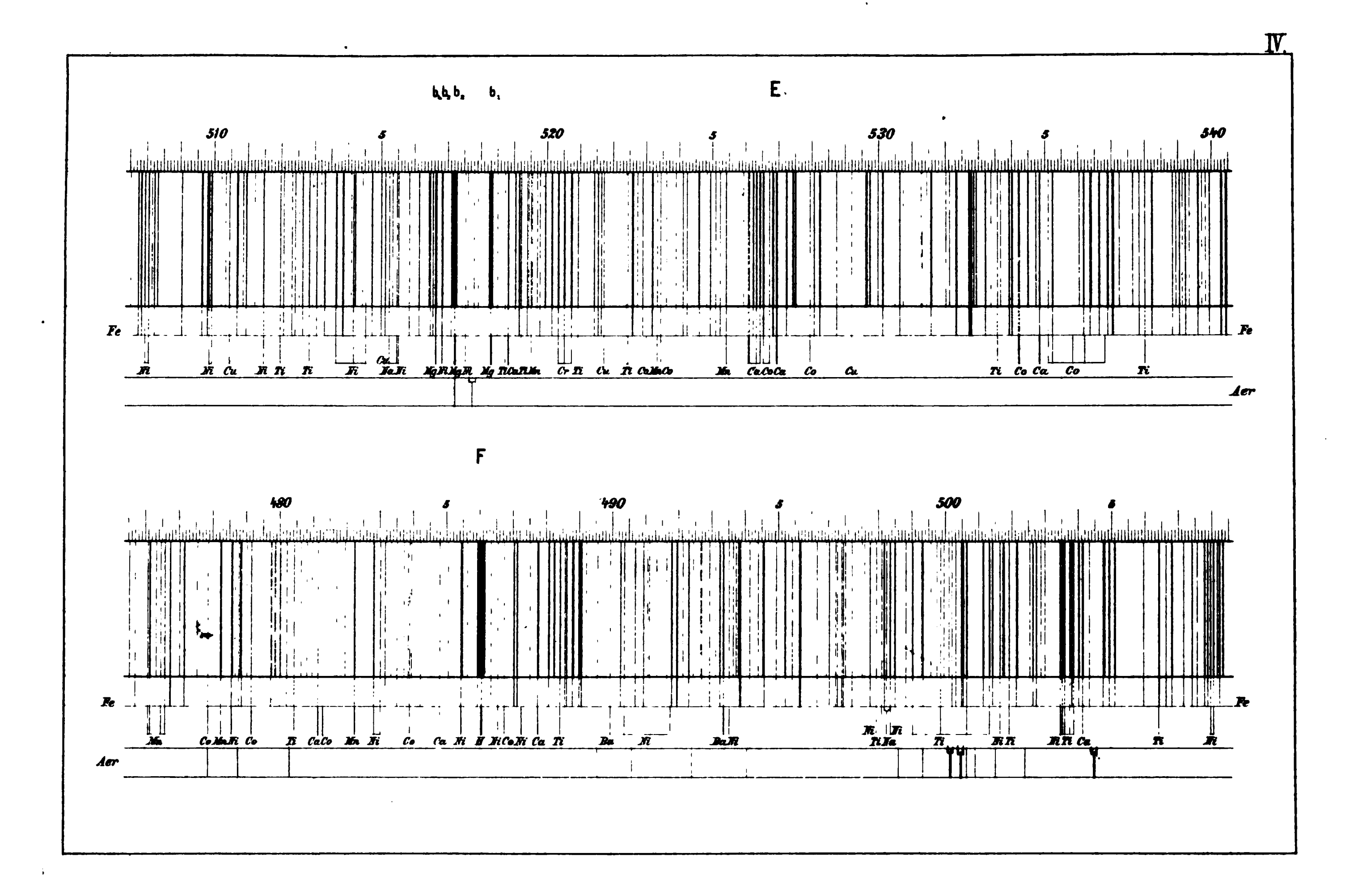

II.
C
640
5
650
5
660
5
Fe
Ca
CaBaCa
H
Aer
a
5
610
5
620
5
630
5
Fe
Ti
Ca
Ca
Ti
Ba
Na
Ca
Ti
Ti
Aer



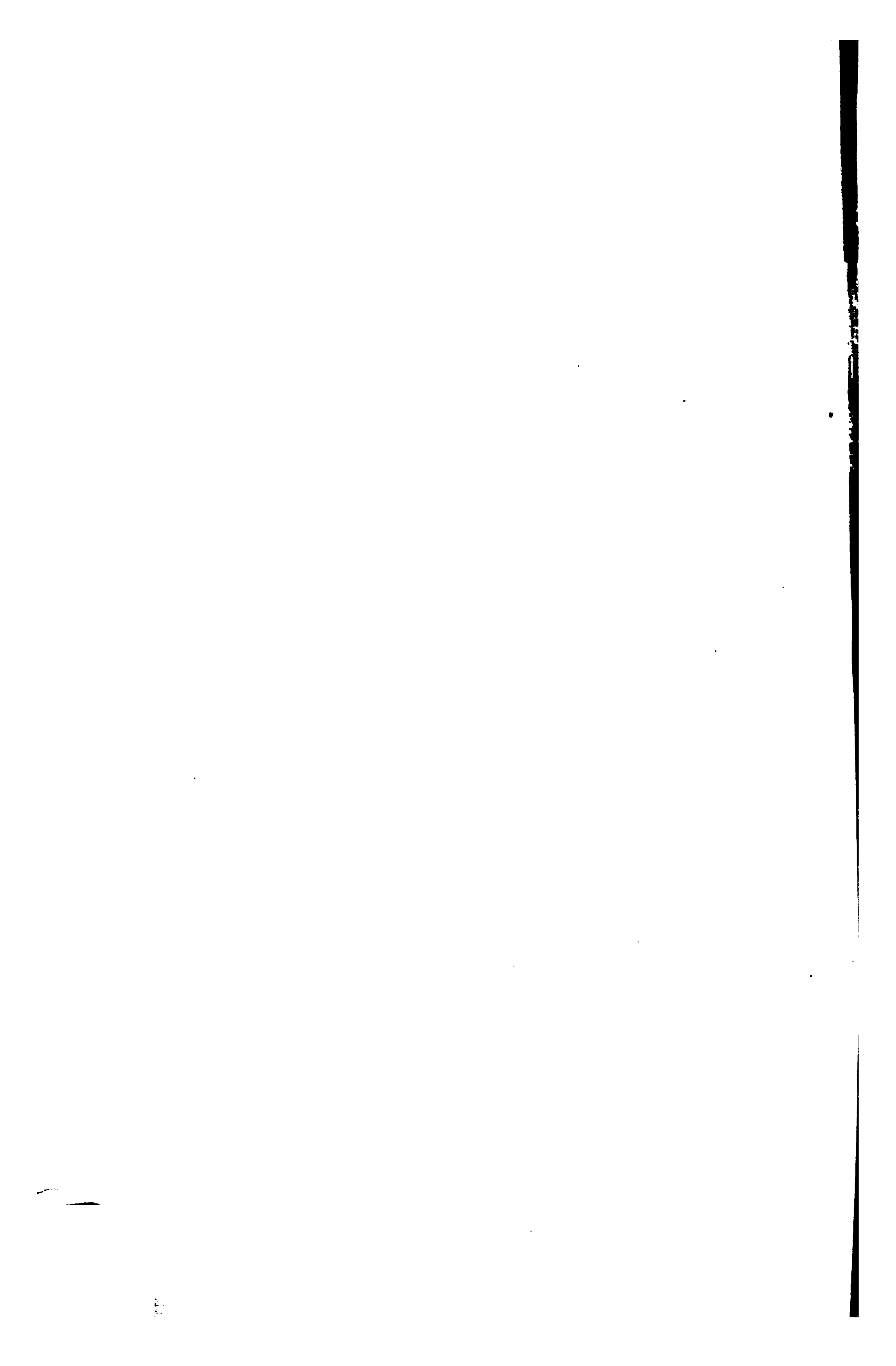


III.
D
5
580
5
590
5
600
Fe
Zona atmosf.
Ba Cu
Ba Ca
Ti
Ti
Mn
Fe
Aer
540
5
550
5
560
5
570
Fe
Ti
Cr
Ti
Ti
Ti
Ti
Ba
Mg
Ba
Ti
Ca
Ti
Na
Ti
Ti
Fe
Aer





E.
b₄ b₃ b₂ b₁
510
5
520
5
530
5
540
Fe
Aer
F
480
5
490
5
500
5
Fe
Aer



V.

5 450 5 460 5 470 5

Fe

Aer

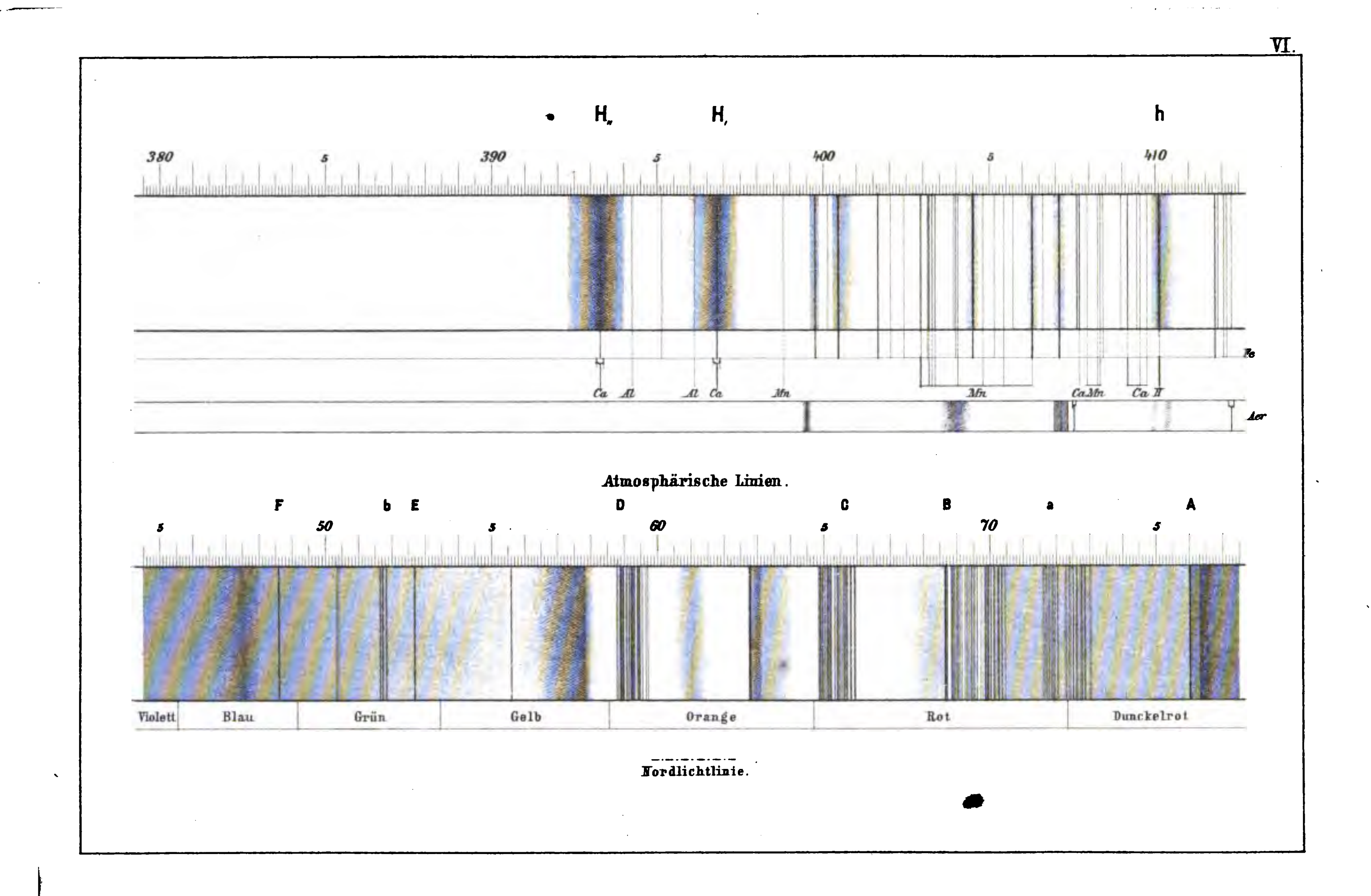
G

5 420 5 430 5 440

Fe

Aer

VI.



Atmosphärische Linien.

Nordlichtlinie.